

〔統葉有〕



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

少なくともアナターゼ型酸化チタンを含み、かつ真空中、77 K、において420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定したESRにおいて、g値が2.004~2.007である主シグナルとg値が1.985~1.986及び2.024である2つの副シグナルが観測され、かつこれらの3つのシグナルは真空中、77 K、暗黒下においては微小に観測されるか、又は実質的に観測されない可視光応答型材料。非晶質または不完全な結晶質の酸化チタン及び/又は水酸化チタン(原料チタン化合物)をアンモニア又はその誘導体の存在下で加熱する方法であって、生成する材料の波長450 nmにおける光の吸収が、原料チタン化合物の波長450 nmにおける光の吸収より大きい時点で前記加熱を終了させる可視光応答型材料の製造方法。可視光線にも応答する光応答性材料及びその製造方法が提供される。

明細書

可視光応答材料及びその製造方法

技術分野

本発明は、可視光応答型材料及びその製造方法に関する。さらに本発明は、本発明の可視光応答型材料を用いる殺菌、防藻、防黴、及び／又は防汚方法、水の浄化方法、並びに大気中に含まれる窒素酸化物の低減方法に関する。

本発明の可視光応答型材料は、光触媒、光センサー、光電池用材料、光防汚材料、光親水性材料、光防菌材料等として有用なものである。

背景技術

アナターゼ型二酸化チタンからなる光触媒を用いて、抗菌性タイル、セルフ・クリーニング建材、超親水性材料、脱臭・消臭材料、水の浄化、癌の治療等を行えることが知られ（光クリーン革命（藤嶋昭他））、種々の用途開発が活発に行われている。具体的には、例えば、WO 94 / 1 1 0 9 2 号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が開示されている。特開平 7 - 1 0 2 6 7 8 号には、光触媒を用いた院内感染の防止方法が開示されている。特開平 8 - 6 7 8 3 5 号公報及び特開平 8 - 1 6 4 3 3 4 号公報には抗菌性塗料が開示されている。さらにWO 9 6 / 2 9 3 7 5 には超親水性材料が開示されている。

ところが、アナターゼ型二酸化チタンは、励起光として400nm以下の紫外線が必要である。それに対して、励起光源となり得る太陽光や人工光には、紫外線よりも可視光線がケタ違いに多く含まれている。しかし、上記二酸化チタンからなる光触媒では、残念ながら、可視光線はほとんどといって良いほど利用できず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。そして、この非効率性が実用化に向けての大きな壁となっていた。

そこで、可視光線を利用可能な光触媒の開発も徐々に行われている。例えば、特開平10-146530号公報には、表面よりも深い層におけるO/Ti原子数比が表面におけるO/Ti原子数比よりも小さい酸化チタン系光触媒が開示されている。この光触媒は、チタンアルコキシドとキレート化剤（例えば、アセチルアセトン）との錯体を酸化性雰囲気中で500℃前後で加熱することで形成される。しかるに、この方法では、チタンアルコキシドとキレート化剤（例えば、アセチルアセトン）を使用するため製造コストが高くなり、O/Ti原子数比を表面と内部とで異なるようにする必要があるために製造条件のコントロールが非常に困難である、といった問題がある。また、実施例において420nm以上の光照射により、活性が得られたと記載されているが、得られる活性は、非常に低く、実用に供せる程度のものではなかった。

また、安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンからなる可視光照射下で活性を有する触媒が知られている (W000/10706)。この光触媒は、例えば、紫外線型光触媒として知られている石原産業製の ST-01 を原料とし、これを水素またはアルゴン等のプラズマ処理することで得られるものである。石原産業製の ST-01 は、主に紫外線に対する活性を有する物であるが、表 5 にも示すように (粉末 F)、紫外線に対する活性よりは相当に低くなるが、420 nm 付近までの可視光線に対する活性を示す。しかし 470 nm 以上では実質的に活性は有さない。それに対して、上記 W000/10706 に記載の光触媒は、420 nm 付近にとどまらず 600 nm 前後の波長の光でも NO を光酸化できるものであり、真に可視型の光触媒といえる物であった。

しかるに、プラズマ処理を用いることから、減圧系を必要とした。その結果、粉体の処理、特に均一な混合が容易でなく、また連続的な生産にも不向きである、という問題があった。

ところで、アナタース型酸化チタンの湿式による一般的な製造方法としては、(1) 硫酸チタニル、硫酸チタンなどの含チタン溶液の加水分解法、(2) チタンアルコールシドなどの有機チタン化合物の加水分解法、(3) 四塩化チタンなどのハロゲン化チタン溶液の中和法又は加水分解法などにより得られる沈殿物を焼成する方法が知られている。

上述のように、チタンアルコキシドを用いた可視型光触媒の開発の試みはあるが、原料として安価な、硫酸チタンや塩化チタンを原料とする可視型光触媒、可視光応答性材料はこれまでに知られていない。

そこで本発明の目的は、安価に製造することが可能であり、可視光線にも応答する新規な光応答性材料及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、少なくともアナターゼ型酸化チタンを含む酸化チタンであり、かつ真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定したESRにおいて、 g 値が2.004～2.007である主シグナルと g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルが観測され、かつこれらの3つのシグナルは真空中、77 K、暗黒下において微小に観測されるか、又は実質的に観測されないことを特徴とする可視光応答型材料に関する。

さらに本発明は、非晶質または不完全な結晶質の酸化チタン及び又は水酸化チタン(原料チタン化合物)をアンモニア又はその誘導体の存在下で加熱する方法であって、生成する材料の波長450 nmにおける光の吸収が、原料チタン化合物の波長450 nmにおける光の吸収より大きい時点で前記加熱を終了させることを特徴とする可視光応答型材料の製造方法に関する。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の可視光応答型材料（実施例 1）の真空中、77 K で測定された ESR スペクトル。上段は暗黒下でのスペクトルであり、中段が 420 nm 以上の波長を有する光（水銀ランプの光の内、420 nm 未満の光をカットオフ）の照射下でのスペクトルであり、下段は、420 nm 未満の光をカットオフせずに水銀ランプの光をカットオフせずに光照射した場合のスペクトルである。

図 2 は、本発明の可視光応答型材料（実施例 1）の真空中、常温で測定された ESR スペクトル。上段は暗黒下でのスペクトルであり、中段が 420 nm 以上の波長を有する光（水銀ランプの光の内、420 nm 未満の光をカットオフ）の照射下でのスペクトルであり、下段は、420 nm 未満の光をカットオフせずに水銀ランプの光をカットオフせずに光照射した場合のスペクトルである。

図 3 は、実施例 1 の生成物（上段）及び加水分解物（50℃乾燥）（下段）の XRD の測定結果である。

図 4 は、測定雰囲気を実空中（上段）、空气中（中段）またはイソプロパノール（下段）とし、420 nm 未満の光（500 W の高圧水銀ランプを使用）をカットするフィルター（L-42）を介して光照射する条件で測定した ESR スペクトルである。

図 5 は、実施例 4 で得られた生成物の、420 nm 未満の光（500 W の高圧

水銀ランプを使用) をカットするフィルター (L-42) を介して光照射した状態で測定した ESR スペクトル (測定温度 77 K) を示す。

図 6 は、実施例 8 で示した、NO の除去率と加熱温度との関係を求めた図である。

図 7 は、実施例 8 で示した、NO₂ の生成率と加熱温度との関係を求めた図である。

図 8 は、実施例 8 で示した、NO_x 除去率と加熱温度との関係を求めた図である。

図 9 は、実施例 9 で示した、NO の除去率と加熱時間との関係を求めた図である。

図 10 は、実施例 9 で示した、NO₂ の生成率と加熱時間との関係を求めた図である。

図 11 は、実施例 9 で示した、NO_x 除去率と加熱時間との関係を求めた図である。

図 12 は、実施例 10-1 で示した、加熱後の洗浄回数と NO の除去率との関係を求めた図である。

図 13 は、実施例 10-1 で示した、加熱後の洗浄回数と NO₂ の生成率との関係を求めた図である。

図 14 は、実施例 10-1 で示した、加熱後の洗浄回数と NO_x 除去率との関係を求めた図である。

図 15 は、実施例 10-1 で示した、洗浄回数と洗浄した後に材料から分離

した水のpH及び塩素イオン濃度（塩化チタンを加水分解物の原料した）との関係を示す。

図16は、実施例10-2で得られた各サンプルのNO_x除去活性を示す。

図17は、実施例10-2で得られた洗浄回数0回のIRスペクトルを洗浄回数6回のIRスペクトルで割ったもの（A）及び洗浄回数1回のIRスペクトルを洗浄回数6回のIRスペクトルで割ったもの（B）を示す。

図18は、製造例1で得られた試料粉末G、実施例12-1～3で得られた粉末A、B及びC、並びに比較例12-1～2で得られたD及びEの焼成温度による変化（比較例12-3のFは市販品）を、X線回折分析装置により測定した結果を示す説明図である。

図19は、製造例1で得られた試料粉末G、実施例12-1～3で得られた粉末A、B及びC、並びに比較例12-1～3で得られたD、E及びFについて、カラーアナライザーにより測定した反射率スペクトルを示す図である。

図20は、本発明の可視光応答型材料（実施例12-1）の真空中、77K、420nm以上の波長を有する光（高圧水銀ランプの光の内、420nm未満の光をカットオフ）の照射下で測定されたESRスペクトルである。

図21は、本発明の可視光応答型材料（実施例13）の真空中、77K、420nm以上の波長を有する光（高圧水銀ランプの光の内、420nm未満の光をカットオフ）の照射下で測定されたESRスペクトルである。

図22は、本発明の可視光応答型材料（実施例14）の真空中、77K、420nm以上の波長を有する光（高圧水銀ランプの光の内、420nm未満の

光をカットオフ)の照射下で測定されたE S Rスペクトルである。

図23は、本発明の可視光応答型材料(実施例7)の窒素(760 Torr)中、77 K、暗黒下で測定されたE S Rスペクトル(上段、Dark)、本発明の可視光応答型材料(実施例7)の窒素(760 Torr)中、77 K、455 nm以上の波長を有する光(Xeランプの光の内、455 nm未満の光をカットオフ)の照射下で測定されたE S Rスペクトル(中段、>455nm)及び光照射下で測定されたE S Rスペクトルから暗黒下で測定されたE S Rスペクトルを差し引いて得られたスペクトル(下段、>455nm-Dark)を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の可視光応答型材料は、少なくともアナターゼ型酸化チタンを含む酸化チタンであり、かつ真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定されたE S Rにおいて、 g 値が2.004~2.007である主シグナル(最も強度が強いシグナル)と g 値が1.985~1.986及び2.024である2つの副シグナル(主シグナルよりは強度が低いシグナル)が観測されるものである。さらに、本発明の可視光応答型材料は、上記3つのシグナル(主シグナル及び2つの副シグナル)は真空中、77 K、暗黒下においては微小に観測されるか、又は実質的に観測されないことを特徴とする。

尚、本発明において、E S Rに使用される420 nm以上の波長を有する光は、実施例に記載のとおり、高圧水銀ランプ(例えば、500 W)からの光を420 nmより短波長の光をカットするフィルター(L-42)を透過させて

得られた光である。

また、本発明の可視光応答型材料では、真空中、77 Kにおいて455 nm以上の波長を有する光（Xeランプ（例えば、150 W）からの光を455 nmより短波長の光をカットするフィルター（GG 455））を透過させて得られた光の照射下で測定されたESRにおいても、 g 値が2.004～2.007である主シグナル（最も強度が強いシグナル）と g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナル（主シグナルよりは強度が低いシグナル）が観測される場合がある。

上述のW000/10706に記載された安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンからなる可視型光触媒も、特異的なESRスペクトルを有するものである。しかし、W000/10706に記載された可視型光触媒のESRスペクトルは、真空中、77 K、暗黒下で測定されたESRにおいて、 g 値が2.003～2.004のシグナルのみを有するものであり、上記本発明の可視光応答型材料が示すスペクトルとは異質である。

本発明の可視光応答型材料は好ましくはアナターゼ型酸化チタンを主成分とする酸化チタンであり、それ以外に非晶質の酸化チタンを含んでいてもよい。あるいは、さらにルチル型酸化チタンを含んでも構わない。また、アナターゼ型酸化チタンも、必ずしも高い結晶性を有するものでなくてもよい。また、本発明の可視光応答型材料を構成する前記酸化チタンは、チタンと酸素とが不定

比であることができ、具体的には、チタンに対する酸素の量が、二酸化チタンにおける化学量論比(理論値2.00)より少なくても良い。本発明の可視光応答型材料中の酸化チタンは、例えば、チタンに対する酸素のモル比が、2.00未満、例えば、1.00～1.99、または1.50～1.99であることができる。本発明の可視光応答型材料中の酸化チタンにおけるチタンに対する酸素のモル比は、例えば、X線光電子分光法を用いて測定することができる。

本発明の可視光応答型材料の真空中、77Kで測定されたESRの典型的なスペクトルを図1に示す。図中、上段は暗黒下でのスペクトルであり、中段が420nm以上の波長を有する光(水銀ランプの光の内、420nm未満の光をカットオフ)の照射下でのスペクトルである。下段は、420nm未満の光をカットオフせずに水銀ランプの光をカットオフせずに光照射した場合のスペクトルである。尚、上段、中段及び下段は、いずれも同一のゲイン(GAIN)の下で測定した結果である。

図1の上段のスペクトルでは、 g 値が2.004～2.007である主シグナルは、微小に観測されるが、 g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルは、実質的に観測されない。さらに、図1の上段のスペクトルと中段のスペクトルを比較すると明らかに、中段のスペクトルにおいては、 g 値が2.004～2.007である主シグナル、並びに g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルは、上段のスペクト

においても示すように、イソプロパノール（電子ドナー分子である）雰囲気中でのE S Rスペクトル及び空気雰囲気（空気中の酸素が電子アクセプター分子である）中でのE S Rスペクトルから明らかである。

本発明の可視光応答型材料は、真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定されたにおいて、上記シグナルに加えて、 g 値が2.009～2.010である副シグナルをさらに有することもできる。 g 値が2.009～2.010である副シグナルは、図1の中段のE S Rスペクトルに示されている。

本発明の可視光応答型材料は、上記のように、特徴的なE S Rシグナルを有する物であるが、それと同時に、着色を有する物でも有り、例えば、600 nmの波長の光に対する反射率を1（又は100%）としたときに、450 nmの波長の光に対する反射率が0.85（又は85%）以下、好ましく0.80（又は80%）以下、より好ましく0.70（又は70%）以下であることができる。着色が大きいほど、可視光応答活性が強くなる傾向がある。ここにおける反射率は後述の実施例で示すように分光光度計で測定された結果である。尚、反射率はカラーアナライザーでも測定できるが、精度の点で優れていることから、上記反射率の評価には分光光度計を用いる。

本発明の可視光応答型材料は、上記のように、特徴的なE S Rシグナルを有

においても示すように、イソプロパノール（電子ドナー分子である）雰囲気中でのE S Rスペクトル及び空気雰囲気（空気中の酸素が電子アクセプター分子である）中でのE S Rスペクトルから明らかである。

本発明の可視光応答型材料は、真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定されたにおいて、上記シグナルに加えて、 g 値が2.009～2.010である副シグナルをさらに有することもできる。 g 値が2.009～2.010である副シグナルは、図1の中段のE S Rスペクトルに示されている。

本発明の可視光応答型材料は、上記のように、特徴的なE S Rシグナルを有する物であるが、それと同時に、着色を有する物でも有り、例えば、600 nmの波長の光に対する反射率を1（又は100%）としたときに、450 nmの波長の光に対する反射率が0.85（又は85%）以下、好ましく0.80（又は80%）以下、より好ましく0.70（又は70%）以下であることができる。着色が大きいほど、可視光応答活性が強くなる傾向がある。ここにおける反射率は後述の実施例で示すように分光光度計で測定された結果である。尚、反射率はカラーアナライザーでも測定できるが、精度の点で優れていることから、上記反射率の評価には分光光度計を用いる。

本発明の可視光応答型材料は、上記のように、特徴的なE S Rシグナルを有

アンモニウム水溶液に塩化チタン水溶液または硫酸チタン水溶液を連続的または断続的に添加して行うことができる。塩化チタン水溶液、硫酸チタン水溶液及び水酸化アンモニウム水溶液の濃度は、適宜決定できる。この加水分解は、反応液の最終的なpHが8以上のアルカリ性になるように水酸化アンモニウムの添加量を調整して行うことが適当である。塩化チタンは、三塩化チタン、四塩化チタンなどであっても良く、これらの混合物を用いてもよい。上記加水分解は、例えば、0℃～100℃、好ましくは20～80℃の範囲の温度で行うことができるが、常温での加水分解が、比較的結晶性が低い、または非結晶質の二酸化チタンが得られるという観点から好ましい場合がある。

塩化チタンまたは硫酸チタンの水酸化アンモニウムによる加水分解物は、水または水酸化アンモニウム水溶液で洗浄した後に原料チタン化合物として用いることが好ましい。加水分解物の水または水酸化アンモニウム水溶液による洗浄は、例えば、加水分解物を含む反応液を濾過し、濾過物として得られた加水分解物に水または水酸化アンモニウム水溶液をさらに通過させることで行うことができる。この方法は、濾過された加水分解物にそのまま水または水酸化アンモニウム水溶液を加え、濾過すれば良いことから操作が容易であり好ましい。加水分解物の水または水酸化アンモニウム水溶液による洗浄は、上記以外に、例えば、加水分解物の濾過物を水または水酸化アンモニウム水溶液に再度懸濁させ、得られた懸濁物を濾過することにより行うことができる。水または水酸化アンモニウム水溶液での洗浄は、加水分解時に生成する塩化アンモニウムま

たは硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の残存量が適当量まで低下するように行うことができ、複数回行うこともできる。

また、非晶質または不完全な結晶質の二酸化チタンは、市販品を用いても良く、例えば、石原産業製の ST-01 または C-02 のような不完全な結晶質の二酸化チタンであってもよい。

本発明の製造方法では、非晶質または不完全な結晶質の酸化チタン等の原料チタン化合物をアンモニア又はその誘導体の存在下で加熱する。アンモニアは液体であっても気体であってもよい。アンモニアガスを用いる場合、原料チタン化合物をアンモニアガス雰囲気下加熱する。また、アンモニア誘導体としては、例えば、水酸化アンモニウムや塩化アンモニウム等のアンモニウム塩を挙げることができる。例えば、原料チタン化合物を水酸化アンモニウムや塩化アンモニウムの共存下で加熱する。

原料チタン化合物のアンモニア又はその誘導体の存在下での加熱は、加熱により生成する材料の波長 450 nm における光の吸収が、原料チタン化合物の波長 450 nm における光の吸収より大きい時点で前記加熱を終了させることにより行う。通常、原料チタン化合物は白色であり、波長 450 nm における光の吸収は 10 % 前後である。それに対して、原料チタン化合物をアンモニア又はその誘導体の存在下で加熱すると、徐々に黄色に着色する。しかし、この着色はある時点をピークに薄らぎ、ついには原料チタン化合物と同程度の吸収を示

す物となる。原料チタン化合物の種類や共存させるアンモニア（誘導体）の種類と量、加熱温度及び時間等により異なるが、波長450 nmにおける光の吸収は最大で60%前後に達する場合もある。可視光応答型材料の特性は、波長450 nmにおける光の吸収強度により一義的に決まるものではないが、波長450 nmにおける光の吸収が15%以上（反射率85%以下）である場合、明らかに可視光応答性を示す材料となる。従って、上記加熱処理は、600 nmの波長の光に対する反射率を1（又は100%）としたときに、450 nmの波長の光に対する反射率が0.85（又は85%）以下、好ましく0.80（又は80%）以下、より好ましく0.70（又は70%）以下となる条件に設定することが好ましい。ここにおける反射率は後述の実施例で示すように分光光度計で測定された結果である。

上記加熱の条件は、必ずしも温度だけで規定はできないが、用いる温度としては例えば250～550℃の範囲の温度であることができる。NO_xの除去（酸化）の活性と加熱温度（加熱時間は1時間とした）との関係を求めた図を図6～8に示す。図6はNOの除去率、図7はNO₂の生成率、図8はNO_x除去率を示す。（詳細は実施例8に示す。）これらの図から、420 nm及び470 nmの波長の光によるNO_xの除去率は、300～450℃の範囲での加熱で比較的高く、325～425℃の範囲での加熱でより高いことが分かり、さらに520 nm及び570 nmの波長の光によるNO_xの除去率は、325～450℃の範囲での加熱で比較的高く、350～425℃の範囲での加熱でより高いことが分かる。従って、可視

光領域での NO_x の除去率が高いという点では、 $350\sim 425^\circ\text{C}$ の範囲での加熱が最も好ましい。

また、 NO_x の除去(酸化)の活性と加熱時間(加熱温度は 400°C とした)との関係を求めた図を図9～11に示す。図9は NO の除去率、図10は NO_2 の生成率、図11は NO_x 除去率を示す。(詳細は実施例9に示す。)これらの図から、加熱時間は、 520 nm 及び 570 nm の波長の可視光領域の光に対する NO_x の除去率が良好になるという観点から、30分以上、好ましくは1時間以上である。また、加熱時間が1時間より長くなっても NO_x 除去率に大きな変動はみられないことから、長くても3時間程度である。

また、この加熱は常圧下で行うことができる。また、加熱時間は、加熱により生成する材料の波長 450 nm における光の吸収を目安に適宜決定できる。

上記加熱は、当分野で通常用いられているロータリーキルン、トンネルキルン、マッフル炉などを用いることができる。加熱により酸化チタンの個々の粒子が凝集したり、焼結したりした場合には、必要に応じて粉碎器により粉碎してもよい。

また、上記のように加熱して得られた材料を、必要により水又は水溶液で洗浄することができる。この洗浄により、得られる可視光応答型材料の可視光応答性を改善できる場合がある。また、条件によっては、洗浄することなしに良

好な可視光応答性を有する材料が得られる場合もある。

非晶質または不完全な結晶質の酸化チタン(加熱前の原料チタン化合物)が、例えば、塩化チタンを水酸化アンモニウムで加水分解して得られたものである場合、加水分解物に相当量の塩化アンモニウムが残存しており、その結果、上記のように非晶質または不完全な結晶質の二酸化チタンを所定温度で加熱することにより可視光応答型材料に変換することが可能になる。しかるに、加熱処理後も相当量の塩化アンモニウムが得られる材料に残存する場合がある。そのような場合には、水または適当な水溶液を用いて洗浄することで、塩化アンモニウムを除去し、可視光応答型材料の可視光応答性を改善できる場合がある。例えば、図12～14に洗浄回数とNO_xの除去(酸化)の活性との関係を求めた図を示す。図12はNOの除去率、図13はNO₂の生成率、図14はNO_x除去率を示す。(詳細は実施例10-1に示す。)これらの図から、洗浄回数が増加するとあるところまでは、NO_xの除去(酸化)の活性は増加し、洗浄により可視光応答性の改善効果があることが分かる。

さらに、この場合、加熱して得られた材料の水又は水溶液中での洗浄は、洗浄した後に材料から分離した水又は水溶液のpHが例えば、3.5以上(pH3.5～7)となるように行うか、または洗浄した後に材料から分離した水又は水溶液中に含まれる塩素イオン量(塩化チタンを加水分解物の原料とする場合)または硫酸イオン量(硫酸チタンを加水分解物の原料とする場合)が減少するように行うことが好ましい。例えば、図15に洗浄回数と洗浄した後に材料か

ら分離した水のpH及び塩素イオン濃度(塩化チタンを加水分解物の原料した)との関係を示す実験結果を示す。図15における洗浄回数は上記図12～14における洗浄回数と同一のサンプルについてのものである。

また、洗浄の条件は多少異なるが同様に加熱後に洗浄したサンプル中にどの程度のアンモニウムイオンが残存しているかを調べた結果を図17に示す(詳細は実施例10-2に示す。)。この結果から、洗浄によりアンモニウムイオンの残存量(付着量)も低減していることが分かる。

本発明の可視光応答型材料は、粉末または膜(薄膜)であることもでき、膜(薄膜)は適当な基材上に設けたものであることができる。膜(薄膜)の形成は、基材上に非晶質または不完全な結晶質の酸化チタン等の原料チタン化合物を、必要により適当なバインダーとともに塗布し、アンモニア又はその誘導体を塗布膜に含ませるか、またはアンモニア又はその誘導体を雰囲気中存在させて、前記加熱を行うことで、実施できる。あるいは、粉末状態の本発明の可視光応答型材料を基材等に塗布することにより、膜(薄膜)を形成することもできる。

本発明の可視光応答型材料には、用途に応じてその表面及び／又は内部にケイ素、アルミニウム、スズ、ジルコニウム、アンチモン、リン、白金、金、銀、銅、鉄、ニオブ、タングステン、タンタルなどの元素やそれらを含む化合物を被覆したり、担持したり、或いはドーブしたりすることもできる。

本発明の可視光応答型材料を用いることで、殺菌、防藻、防黴、及び／又は防汚方法を提供することができる。また、本発明の可視光応答型材料を用いることで、水の浄化方法や大気中の窒素酸化物を低減する方法を提供することもできる。

実施例

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

四塩化チタン（関東化学株式会社製、特級）500 gを純水の氷水（水として2リットル）に添加し、攪拌し、溶解し、四塩化チタン水溶液を得た。この水溶液200 gをスターラーで攪拌しながら、約50 mlのアンモニア水（ NH_3 として13 wt %含有）をできるだけ速やかに加えた。アンモニア水の添加量は、水溶液の最終的なpHが約8になるように調整した。これにより水溶液は白色のスラリー状となった。さらに攪拌を15分間続けた後、吸引濾過器で濾過した。濾取した沈殿は20 mlのアンモニア水（ NH_3 として6 wt %含有）に分散させ、スターラーで約20時間攪拌した後、再度吸引濾過して、白色の加水分解物を得た。

得られた白色の加水分解物を坩堝に移し、電気炉を用い、大気中400℃で1時間加熱し、黄色の生成物を得た。

得られた生成物のXRDの測定結果を図3の上段に示す。併せて、白色の加水分解物を50℃で乾燥してもののXRDの測定結果も図3の下段に示す。この結果から、白色の加水分解物を50℃で乾燥したものは、アモルファスであり、得られた生成物はアナターゼ型二酸化チタンを含むものであることが分かる。

得られた生成物と白色の加水分解物を50℃で乾燥したものの拡散反射スペクトルを、積分球を取り付けた日立自記分光光度計(U-3210)により、以下の条件で測定した。

scan speed : 120nm/min、

response : MEDIUM、

band pass : 2.00nm、

リファレンス : 硫酸バリウム

その結果、得られた生成物の600nmにおける反射率を100%としたときの450nmにおける反射率は61%であったのに対し、白色の加水分解物を50℃で乾燥してものは、600nmにおける反射率を100%としたときの450nmにおける反射率は95%であった。また、得られた生成物の700nmにおける反射率を100%としたときの450nmにおける反射率は61%であったのに対し、白色の加水分解物を50℃で乾燥してものは、700nmにおける反射率を100%としたときの450nmにおける反射率は95%であった。

また、得られた生成物のESRスペクトルを測定した。ESR装置、ESR 2X、日本電子製を用い、測定は、真空中（0.1 Torr以下）、77 K又は常温で行った。測定条件は以下の通りである。

〔基本的パラメーター〕

測定温度 77 K又は常温

フィールド 324 mT ± 25 mT

走査時間 4分

Mod. 0.1 mT

レシーバー・ゲイン 10～100（測定感度）

タイムコンスタント 0.1秒

RFパワー 0.1 mW

光源 高圧水銀ランプ 500 W

フィルター L-42（旭テクノグラス（株））

〔試料作成〕

真空脱気 1時間以上

〔g値の計算〕

Mn²⁺マーカー（ $g_{mn}=1.981$ （高磁場側から3本目））を基準として

$$g = g_{mn} \times H_{mn} / (H_{mn} + \Delta H)$$

H_{mn} : Mn²⁺マーカーの磁場、 ΔH : H_{mn} からの磁場の変化量

図1（測定温度77 K）及び図2（測定温度常温）に、上段に暗黒下でのE

SRスペクトル、中段に420nm未満の光(500Wの高圧水銀ランプを使用)をカットするフィルター(L-42)を介して光照射した状態で測定したESRスペクトル、下段に420nm未満の光をカットするフィルター(L-42)を使用せずに500Wの高圧水銀ランプを使用して光照射した状態で測定したESRスペクトルをそれぞれ示す。

図1の上段と中段のスペクトルを比較すると明らかに、中段のスペクトルにおいて、g値が2.004~2.007である主シグナル、並びにg値が1.985~1.986及び2.024である2つの副シグナルは、上段のスペクトルにおけるより強度が大きかった。また、図1の中段と下段のスペクトルを比較すると明らかに、g値が2.004~2.007である主シグナル、並びにg値が1.985~1.986及び2.024である2つの副シグナルの強度は、いずれも、照射光中に420nm未満の光を含んでいても実質的に相違しなかった。

さらに図2に示すように実施例1の可視光応答型材料は、前記3つのシグナルが大気中、常温、暗黒下及び420nm以上の波長を有する光照射下におけるESRにおいても測定される物であった。

尚、白色の加水分解物を50℃で乾燥してものには、g値が2.004~2.007である主シグナル、並びにg値が1.985~1.986及び2.024である2つの副シグナルは、いずれのESR測定条件においても観測されな

かった。

真空であった測定雰囲気（空気またはイソプロパノール）とし、420 nm 未満の光（500 Wの高圧水銀ランプを使用）をカットするフィルター（L-42）を介して光照射する条件で上記と同様にしてESRスペクトルを測定した。その結果を図4に示す。図中、上段が真空中、中段が空気中、下段がイソプロパノール中での測定結果である。主シグナル及び2つの副シグナル共に、真空中で最も小さく、イソプロパノール中では、真空中よりやや大きくなるが、中段の空気中で最大となる。イソプロパノールは電子ドナー分子であるのに対し、空気中の酸素は電子アクセプター分子となるので、上記結果は、前記3つのシグナルが正孔補足に起因するラジカルに帰属されるものであることを示唆するものである。

実施例 2

実施例1で得た白色の加水分解物を、加熱時間を20分または3時間とした以外は実施例1と同様の条件で加熱して、黄色の生成物を得た。これらの生成物の拡散反射スペクトルを実施例1と同様に測定した。加熱時間20分の試料は、600 nmにおける反射率を100%としたときの450 nmにおける反射率は69%であり、加熱時間3時間の試料は、600 nmにおける反射率を100%としたときの450 nmにおける反射率は68%であった。加熱時間20分の試料は、700 nmにおける反射率を100%としたときの450 n

mにおける反射率は68%であり、加熱時間3時間の試料は、700nmにおける反射率を100%としたときの450nmにおける反射率は68%であった。

実施例3

四塩化チタンを三塩化チタンに代えた以外は実施例1と同様の条件で白色の加水分解物を得、この白色の加水分解物を400℃、1時間加熱して、黄色の生成物を得た。この生成物について、420nm未満の光(500Wの高圧水銀ランプを使用)をカットするフィルター(L-42)を介して光照射した状態で測定したESRスペクトル(測定温度77K)は、図1の中段に示すと同様のg値を有する主シグナル及び2つの副シグナルを示した。

実施例4

アナターゼ型二酸化チタン粉末(石原産業(株)製C-02)1.6kgを内容積25リットルの内壁に邪魔板を有する加熱容器に充たし、外熱型ロータリーキルン装置に装着した。上記加熱容器内を窒素ガスでパージし、その後アンモニアガスを窒素ガス換算で1.5リットル/分流通させた。同時に外部ヒーターにより容器内の温度を400℃とし、容器を回転させながら90分間加熱した。加熱後、室温まで冷却し、黄色の生成物を得た。図5に420nm未満の光(500Wの高圧水銀ランプを使用)をカットするフィルター(L-42)を介して光照射した状態で測定したESRスペクトル(測定温度77K)を示

す。

実施例 5

実施例 1 で得られた粉末 3 g を 100 ml の純水に懸濁しマグネチックスターラーを用い、1 時間攪拌した。得られた溶液は吸引濾過を行った。濾紙上に残った試料を再度純水に攪拌し、吸引濾過を行った。濾過は、ろ液が pH 試験紙で 6 ~ 7 になるまで 3 回繰り返し行った。

得られた粉末は、110℃に設定した乾燥器内に一昼夜放置し、乾燥させて本発明の材料を得た。

実施例 6

300 リットルの反応容器（冷却及び攪拌が可能）内に満たした温度 0℃の水 207 kg に四塩化チタン 23 kg を徐々に加えた。このとき水溶液の温度は、最高 6℃であった。塩化チタン攪拌を 2 日間行い透明な四塩化チタン水溶液を作成した。作成した四塩化チタン水溶液を攪拌しながら 12.5% アンモニア水を滴下すると、この溶液は徐々に白濁した、アンモニア水の量は、白濁した溶液が pH 8 となるように調整した。

白濁した溶液は、吸引濾過を行った。濾紙上に残った白色の沈殿物は、131 kg であった。白色の沈殿物は、200 kg のアンモニア水 (NH_3 として 6%) に分散させたのち、24 時間攪拌し、吸引濾過を行った。濾過後白色の沈殿物は、108 kg であった。白色の沈殿物は、50℃に設定した強制送風式棚型

乾燥機にいれ、4日間乾燥を行った。乾燥後試料は、17kgであった。

乾燥試料をアルミナ坩堝（20×20×5cm）に1kg入れ、ガス炉内に設置し、試料表面に熱電対を置き、試料の温度が400℃となるようにして、1時間焼成した。

冷却後、濃い黄色の本発明の材料が得られた。この材料を乳鉢で粉碎して、後述の評価に用いた。

実施例7

実施例6で作成した粉末3gを100mlの純水に懸濁しマグネチックスターラーを用い、1時間攪拌した。得られた溶液は吸引濾過を行った。濾紙上に残った試料を再度純水に攪拌し、吸引濾過を行った。濾過は、ろ液がpH試験紙で6～7になるまで3回繰り返し行った

得られた粉末は、110℃に設定した乾燥器内に一昼夜放置し、乾燥させて本発明の材料を得た。

得られた本発明の材料のESRを測定した。但し、ESR測定にはJEOL JES-TE300を使用し、測定条件において、温度77K、雰囲気を窒素（760Torr）とし、センターフィールドを330mT±25mTとし、modulation frequencyを100kHzとし、RFパワーを1.0mWとし、走査時間4分、タイムコンスタント0.1秒とし、光源は150W Xeランプとし、（株）三永電気製作所 SUPERBRIGHT-152Sを用いて、フィル

ターGG455 (Schott日本製)を通して試料に光を照射できるようにして測定した。

結果を図23に示す。

試験例

NO_x除去活性

実施例1、3、5、6、7で作製した試料及び市販の酸化チタン粉末(ST-01、石原産業(株)製)(比較例1)を、各0.2gガラスプレート(6×6cm)にそれぞれ塗布したものを、パイレックスガラス製反応容器(内径160mm、厚さ25mm)内に設置した。光源には、300Wクセノンランプを用いた照射装置(日本分光(株)製商品名:SM-5型CT-10)により、半値幅20nmの単光色として、光を照射した。

この反応容器に湿度0%RHの模擬汚染空気(NO:1ppm)を1.5リットル/分の流速で連続的に供給し、反応出口におけるNO及びNO₂の濃度変化をモニターした。NOの濃度は、オゾンを用いた化学発光法により測定した。1時間のモニターの値の累積値から各測定波長におけるNO_xの除去率(%) (=NO減少率-NO₂生成率)を求めた。尚、NO濃度の測定には、Monitor labs Inc. 製、Nitrogen Oxides analyzer Model 8840を用いた。

表 1

	NOの除去率 (%)
実施例 1	1.0
実施例 3	3.8
実施例 5	6.0
実施例 6	4.4
実施例 7	20.5
比較例 1	0.4

実施例 8 (加熱温度とNO_x除去率との関係)

実施例 6 で得た白色の沈殿物 (加水分解物) を、加熱温度を 300℃、325℃、350℃、375℃、400℃、425℃、450℃、475℃または 500℃とした以外は実施例 1 と同様の条件 (加熱時間は 1 時間) で加熱し、さらに実施例 7 と同様の条件で洗浄及び乾燥して、黄色の生成物を得た。これらの生成物の拡散反射スペクトルを測定し、600 nm または 700 nm における反射率を 100% としたときの 450 nm における反射率を表 2 に示す。参考として石原産業 (株) 製 ST-01 の反射率も表 2 に示す。さらに、得られた各サンプルの NO_x 除去活性を上記試験例と同様にして測定し、図 6 ~ 8 に示す。

表 2

試料の加熱温度 (℃)	600nm に比した 450nm で の反射率	700nm に比した 450nm で の反射率
300	81%	78%
350	81%	78%
400	77%	74%
450	81%	79%
500	82%	80%
S T - 0 1	95%	91%

実施例 9 (加熱時間とNO除去率との関係)

実施例 6 で得た白色の沈殿物 (加水分解物) を、加熱時間を 0.5 時間、1 時間、3 時間、6 時間または 10 時間とした以外は実施例 1 と同様の条件 (加熱温度は 400℃) で加熱し、さらに実施例 7 と同様の条件で洗浄及び乾燥して、黄色の生成物を得た。これらの生成物の拡散反射スペクトルを測定し、600 nm または 700 nm における反射率を 100% としたときの 450 nm における反射率を表 3 に示す。参考として石原産業 (株) 製 S T - 0 1 の反射率も表 3 に示す。さらに、得られた各サンプルの NO_x 除去活性を上記試験例と同様にして測定し、図 9 ~ 11 に示す。

表 3

試料の焼成時間 (h)	600nm に比した 450nm で の反射率	700nm に比した 450nm で の反射率
0.5	75%	73%
1.0	77%	74%
3.0	68%	66%
6.0	67%	67%
10.0	76%	74%
ST-01	95%	91%

実施例 10-1 (加熱後の洗浄と除去率との関係 (1))

実施例 6 で作成した粉末 3 g を 100 ml の純水に懸濁しマグネチックスターラーを用い、1 時間攪拌した。得られた溶液は吸引濾過を行った。濾紙上に残った試料を再度純水に攪拌し、吸引濾過を行った。この濾過の回数を、1 回、2 回、3 回、5 回、または 7 回繰り返し行い、得られた粉末は、110℃に設定した乾燥器内に一昼夜放置し、乾燥させて、さらに、得られた各サンプルの NO_x 除去活性を上記試験例と同様にして測定し、図 12～14 に示す。

また、洗浄回数と洗浄した後に材料から分離した水の pH 及び塩素イオン濃度との関係を図 15 に示す。

実施例 10-2 (加熱後の洗浄と除去率との関係 (2))

実施例 6 で作成した粉末 3 g を 1 0 0 m l の純水に懸濁し、超音波をかけながら 10 分間放置した。得られた溶液は吸引濾過を行った。濾紙上に残った試料を再度純水に攪拌し、吸引濾過を行った。この濾過の回数を、0 回、1 回、または 6 回繰り返し行い、得られた粉末は、1 1 0 ℃に設定した乾燥器内に一昼夜放置し、乾燥させて、さらに、得られた各サンプルの N O x 除去活性を上記試験例と同様にして測定し、図 1 6 に示す。

さらに、得られた各サンプルの I R を測定し、洗浄回数 0 回の I R スペクトルを洗浄回数 6 回の I R スペクトルで割ったもの (A) 及び洗浄回数 1 回の I R スペクトルを洗浄回数 6 回の I R スペクトルで割ったもの (B) をそれぞれ図 1 7 に示す。

実施例 1 1 (加水分解後加熱前の水洗条件の検討)

純水との攪拌時間を 1 0 分または 1 日にした以外は実施例 5 と同様にして本発明の材料を得た。得られた各サンプルの N O x 除去活性を上記試験例と同様にして測定し、結果を以下の表 4 に示す。

表 4

攪拌時間 10 分 × 3 回

波長 (nm)	NO 減少 (%)	NO ₂ 生成 (%)	NO _x 除去 (%)
570	2.0	0	2.0
520	8.2	1.2	7.0
470	18.3	3.8	14.5
420	18.2	3.9	14.3
360	25.3	9.3	16.0

攪拌時間 1 日 × 3 回

波長 (nm)	NO 減少 (%)	NO ₂ 生成 (%)	NO _x 除去 (%)
570	2.4	0	2.4
520	7.4	0.6	6.8
470	15.8	2.1	13.7
420	15.9	2.3	13.5
360	25.0	7.1	17.9

実施例 12 (硫酸チタンからの可視光応答材料の製造方法 (1))

製造例 1

硫酸チタン (IV) 溶液として、硫酸チタン (IV) 水溶液 (関東化学 (株))

製商品名: 硫酸チタン (IV) (鹿 1 級、硫酸チタン (IV) を 24 重量%以上含

有する水溶液))の原液をそのまま用いた。この水溶液50gをスターラーで混ぜながら、アンモニア水(アンモニア原液:水=1:1)58mlをビュレットでできるだけ速やかに加えながら攪拌を続けたところ、白濁が始まり徐々に結度が高まった。さらにアンモニア水を加え、万能試験紙でpHが7になるよう調整した。24時間経過後に吸引濾過器で濾過した。濾紙についた白色物は、pHが11に調整したアンモニア水中で攪拌し、再度濾過することを8回繰り返し、洗浄を行い、白色の粉末を得た。得られた粉末は、50℃で乾燥して、試料粉末Gを得た。得られた加水分解物(試料粉末G)のBET表面積は、308.7m²/gであった。

実施例12-1

製造例1で得られた試料粉末G 8gを坩堝に入れ、電気炉に移し、400℃で60分間焼成し、BET表面積が、89.4m²/gの明るい黄色の粉末Aを6.3g得た。

実施例12-2

製造例1で得られた試料粉末G 8gを坩堝に入れ、電気炉に移し、300℃の温度で60分間焼成し、BET表面積が、101m²/gの明るい黄色の粉末Bを6.5g得た。

実施例12-3

製造例 1 で得られた試料粉末 G 8 g を坩堝に入れ、電気炉に移し、500℃の温度で60分間焼成し、BET表面積が、 $52.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の淡い黄色の粉末 C を 6.2 g 得た。

比較例 12-1

製造例 1 で得られた試料粉末 G 8 g を坩堝に入れ、電気炉に移し、100℃の温度で60分間焼成し、BET表面積が、 $249 \text{ m}^2/\text{g}$ の白色の粉末 D を 7.6 g 得た。

比較例 12-2

製造例 1 で得られた試料粉末 G 8 g を坩堝に入れ、電気炉に移し、200℃の温度で60分間焼成し、BET表面積が、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の白色の粉末 E を 7.1 g 得た。

比較例 12-3

市販されている酸化チタン粉末 (石原産業 (株) 製 ST-01) を粉末 F とした。この粉末 F は、BET表面積が、 $320 \text{ m}^2/\text{g}$ の白色粉末である。

特性評価

製造例 1、実施例 12-1～3 及び比較例 12-1～3 で得られた粉末の諸特性を、X線回折 (XRD) 及び X線光電子分光法 (XPS)、NO の酸化活性の

測定及びイソプロパノールの酸化活性の測定により評価した。

1. X線回折 (XRD)

製造例 1 で得られた試料粉末 G、実施例 1 2 - 1 ~ 3 で得られた粉末 A、B 及び C、並びに比較例 1 2 - 1 ~ 3 で得られた粉末 D、E 及び F の焼成温度による変化を、X線回折分析装置 (理学電機 (株) 製商品名: R I N T - 2 0 0 0) により測定した結果を、図 1 8 に示す。

図 1 8 に示すように、粉末 B、D、E、G においては回折パターンが確認されず、粉末 A、C、F においてはアナタース結晶の回折パターンが確認され、粉末 A と粉末 C との比較では、アナタース型酸化チタンが生成し、焼成により成長して、強度が増加していることがわかる。

2. X線光電子分光法 (XPS)

製造例 1 で得られた試料粉末 G、実施例 1 2 - 1 で得られた粉末 A 及び比較例 1 2 - 3 の粉末 F の、チタンと酸素との比率を、X線光電子分光分析 (E S C A) 装置 (アルバックファイ (株) 製商品名: Q u a n t u m 2 0 0 0) により測定した。

X線光電子分光分析は、以下の条件で行った。

励起 X 線発生条件: ビーム径 100 μm -110W の電子線を Al ターゲットに入射させ、そこから発生した単色化 X 線 ($\text{AlK}\alpha 1$) を励起源に用いた。

分析領域、モード: 分析領域; 1500 μm \times 100 μm ϕ 、使用ビーム径; 100 μm ϕ

取り出し角:90 度

パスエネルギー:187.85eV (Survey), 23.50eV (Multiplex)

ステップ幅:1.6eV (Survey), 0.1eV (Multiplex)

X線光電子分光により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積と、酸素の1s電子に帰属されるピークの面積とから算出される酸素元素とチタン元素との存在比(O/Ti)は、それぞれ、試料粉末Gが2.45、粉末Aが2.28及び市販品である粉末Fが2.40であった。理論上では、通常の(市販品の)酸化チタン粉末(IV)の酸素元素とチタン元素との存在比(O/Ti)は、2.00であるべきところ、今回の測定では、市販品である粉末Fの測定値が2.40であったことからすると、それより小さい測定値であった粉末Aの、理論上の(実際の)酸素元素とチタン元素との存在比(O/Ti)は、少なくとも2.00未満であることがわかる。

3. NO_x 除去活性の測定

製造例1で得られた試料粉末G、実施例12-1~3で得られた粉末A、B及びC、並びに比較例12-1~3で得られた粉末D、E及びFのNO_x除去活性の測定を前記試験例に記載の方法に従って行った。その結果を表5に示す。

表 5

	各測定波長におけるNO _x の除去濃度 (%)				
	360 (nm)	420 (nm)	470 (nm)	520 (nm)	570 (nm)
製造例 1 (粉末 G)	0	0	0	0	0
実施例 12-1 (粉末 A)	18.2	7.5	7.2	1.9	0.7
実施例 12-2 (粉末 B)	6	1.1	1.1	0.5	0.2
実施例 12-3 (粉末 C)	15.1	2.1	0.8	0.2	0.1
比較例 12-1 (粉末 D)	0.2	0	0	0	0
比較例 12-2 (粉末 E)	0.1	0	0	0	0
比較例 12-3 (粉末 F)	28.4	4.5	0.4	0	0

4. イソプロパノール酸化活性の測定

製造例 1 で得られた試料粉末 G、実施例 12-1～3 で得られた粉末 A、B 及び C、並びに比較例 12-1～3 で得られた粉末 D、E 及び F のそれぞれ 0.2 g をガラスプレート (6 × 6 cm) に塗布したものを、ガラス製ベルジャー型反応装置 (容積: 1.9 リットル) 内に設置した。光源には、300 W ハロゲンランプを用い、カットフィルター ((株) 東芝製 商品名: IRA-25S、650 nm 以上の波長の光をカット) 及びカットフィルター ((株) 東芝製 商品名: L-42、420 nm 未満の波長の光をカット) を用いた。系内を十分に排気した後、2-プロパノールを反応容器内に注入して、濃度が 500 ppm の反応

ガスとした。2-プロパノールが、吸着平衡に達した後、2時間光照射を行った。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー(FID)で分析し、酸化により生成したアセトン濃度の増加量(アセトン生成速度(ppm/分))を測定した。その結果を表6に示す。

表6

	ハロゲンランプ(可視光照射)によるアセトン生成速度 (ppm/分)
製造例1 (粉末G)	0
実施例12-1 (粉末A)	1.3
実施例12-2 (粉末B)	0.1
実施例12-3 (粉末C)	0.3
比較例12-1 (粉末D)	0
比較例12-2 (粉末E)	0
比較例12-3 (粉末F)	0

表6から、実施例12-1で得られた粉末Aは、アセトンの生成速度(ppm/分)が大きく、可視光照射による2-プロパノールの酸化において高いアセトン生成特性(光触媒機能)を有していることがわかる。これに対し、粉末G、E及びFは、アセトンの増加はほとんど見られないことから、光触媒機能を有していないことがわかる。

4. カラーアナライザーによる測定

製造例 1 で得られた試料粉末 G、実施例 1 2 - 1 ~ 3 で得られた酸化チタン粉末 A、B 及び C、並びに比較例 1 2 - 1 ~ 3 で得られた酸化チタン粉末 D、E 及び F の光の吸収の度合いをみるために、カラーアナライザー ((有) 東京電色技術センター 商品名: TC-1800) により、各粉末の、可視光域の波長の光を照射した場合における反射率を測定した。その結果を図 19 に示す。図 19 から、粉末 A、C 及び B が可視光をより多く吸収しているため、着色し、可視光活性 (光触媒機能) を有していることがわかる。また、それぞれの粉末の反射率 (600 nm の波長の光を照射した場合における反射率を 1 としたときに、450 nm の波長の光を照射した場合における反射率) を表 7 に示す。

表 7

	反射率
製造例 1 (粉末 G)	0.99
実施例 1 2 - 1 (粉末 A)	0.53
実施例 1 2 - 2 (粉末 B)	0.86
実施例 1 2 - 3 (粉末 C)	0.66
比較例 1 2 - 1 (粉末 D)	0.98
比較例 1 2 - 2 (粉末 E)	0.96
比較例 1 2 - 3 (粉末 F)	0.93

実施例 1 2 - 1 で得られた粉末 A の E S R スペクトルを測定した。測定は、真空中 (0. 1 T o r r) 7 7 K で行った。測定条件は実施例 1 と同様である。

図 2 0 (測定温度 7 7 K) に、4 2 0 nm 未満の光 (5 0 0 W の高圧水銀ランプを使用) をカットするフィルター (L - 4 2) を介して光照射した状態で測定した E S R スペクトルを示す。尚、暗黒下での E S R スペクトルも測定したが、実質的にシグナルは観測されなかった。

図 2 0 に示すスペクトルでは、 g 値が 2. 0 0 4 ~ 2. 0 0 7 である主シグナル、並びに g 値が 1. 9 8 5 ~ 1. 9 8 6 及び 2. 0 2 4 である 2 つの副シグナルが観測された。

尚、白色の加水分解物を 5 0 °C で乾燥してものには、 g 値が 2. 0 0 4 ~ 2. 0 0 7 である主シグナル、並びに g 値が 1. 9 8 5 ~ 1. 9 8 6 及び 2. 0 2 4 である 2 つの副シグナルは、いずれの E S R 測定条件においても観測されなかった。

実施例 1 3 (硫酸チタンからの可視光応答材料の製造方法 (2))

24% 硫酸チタン溶液 (関東化学製、鹿一級) 5 0 g を蒸留水 400 mL に加え、マグネチックスターラーで攪拌する。そこに、濃アンモニア水 (28%、関東化学、特級) を加えて中和反応を行う。中和反応後は pH 7 に調製し、15 分攪拌する。この時スターラーが回らなくなる時があるので、蒸留水を加える (200 mL)。15 分後攪拌を止めた後にしばらく放置し、上澄み液を捨てる。濾過はヌッチェに

て行い、この時 2L のアンモニア水 (5:95) で洗浄する。この作業はろ紙上でケーキ状になったところでアンモニア水を追加する方法である。その後得られたものを 60℃、24 時間乾燥させ、400℃、1 時間で焼成を行って本発明の可視光応答型材料を得た。

得られた材料の NO_x 除去活性を上記試験例と同様にして測定し、表 8 に示す。

表 8

波長 (nm)	NO 減少 (%)	NO ₂ 生成 (%)	NO _x 除去 (%)
570	1.2	0	1.2
520	9.8	1.2	8.6
470	21.5	4.3	17.2
420	22.2	5.5	16.6
360	28.5	10.3	18.2

得られた材料の ESR スペクトルを測定した。測定は、真空中 (0.1 Torr) 77 K で行った。測定条件は実施例 1 と同様である。

図 21 (測定温度 77 K) に 420 nm 未満の光 (500 W の高圧水銀ランプを使用) をカットするフィルター (L-42) を介して光照射した状態で測定した ESR スペクトルを示す。

図 2 1 に示すスペクトルでは、 g 値が 2. 0 0 4 ~ 2. 0 0 7 である主シグナル、並びに g 値が 1. 9 8 5 ~ 1. 9 8 6 及び 2. 0 2 4 である 2 つの副シグナルが観測された。

尚、白色の加水分解物を 5 0 °C で乾燥してものには、 g 値が 2. 0 0 4 ~ 2. 0 0 7 である主シグナル、並びに g 値が 1. 9 8 5 ~ 1. 9 8 6 及び 2. 0 2 4 である 2 つの副シグナルは、いずれの E S R 測定条件においても観測されなかった。

実施例 1 4 (アルコキシドからの製造方法)

純水 200g に攪拌しながらチタンイソプロポキシド 30g を徐々に加えた(水とチタンイソプロポキシドモル比=約 10 : 1)。得られた溶液を約 30 分攪拌した後、沈殿物(加水分解物)を濾取し、沈殿物(加水分解物)は、純水に懸濁させて 1 日攪拌したものを濾過し、110°C で乾燥し、400°C で 1 時間焼成した。得られた白色の粉末を試料 A とする。

沈殿物(加水分解物)を純水に懸濁させて 1 日攪拌する代わりに、アンモニア水(アンモニアの濃度 : 6 %)に沈殿物(加水分解物)を懸濁させて 1 日攪拌した使した以外は、上記操作と同様にして、黄色粉末を試料 B とする。

試料 A 及び B の NO_x 除去活性を前記試験方法と同様にして測定した。結果を以下の表 9 に示す。

表 9

試料 A

波長 (nm)	NO 除去 (%)	NO ₂ 生成 (%)	NO _x 除去 (%)
570	0	0	0
520	0.3	0	0.3
470	1.1	0	1.1
420	1.5	0	1.5
360	16.0	2.5	13.5

試料 B

波長 (nm)	NO 除去 (%)	NO ₂ 生成 (%)	NO _x 除去 (%)
570	1.0	0	1.0
520	4.7	0	4.7
470	15.6	3.4	12.2
420	16.4	4.6	11.8
360	19.1	10.0	9.1

表 9 に示す結果から、可視光応答性を有する酸化チタンからなる材料は、酸化チタン(チタン加水分解物)をアンモニアの共存下で熱処理することで得られることが分かる。

得られた材料の ESR スペクトルを測定した。測定は、真空中 (0.1 T o

r r) 77 Kで行った。測定条件は実施例 1 と同様である。

図 2 2 (測定温度 77 K) に 420 nm 未満の光 (500 W の高圧水銀ランプを使用) をカットするフィルター (L-42) を介して光照射した状態で測定した ESR スペクトルを示す。

図 2 2 に示すスペクトルでは、 g 値が 2.004 ~ 2.007 である主シグナル、並びに g 値が 1.985 ~ 1.986 及び 2.024 である 2 つの副シグナルが観測された。

尚、白色の加水分解物を 50℃ で乾燥してものには、 g 値が 2.004 ~ 2.007 である主シグナル、並びに g 値が 1.985 ~ 1.986 及び 2.024 である 2 つの副シグナルは、いずれの ESR 測定条件においても観測されなかった。

実施例 15 (硫酸チタン加水分解物からの製造方法)

実施例 12 におけるアンモニア水を水酸化ナトリウム水溶液に代えて得られた加水分解物を純水に懸濁させて 1 日攪拌したものを濾過し、110℃ で乾燥し、さらに 400℃ で 1 時間焼成した。得られた白色の粉末を試料 C とする。

沈殿物 (加水分解物) を純水に懸濁させて 1 日攪拌する代わりに、アンモニア水 (アンモニアの濃度: 6%) に沈殿物 (加水分解物) を懸濁させて 1 日攪拌した使した以外は、上記操作と同様にして、黄色粉末を試料 D とする。

試料 C 及び D の NO_x 除去活性を前記試験方法と同様にして測定したところ、実施例 14 における試料 A 及び B の場合と同様に、アンモニアの非存在下で

400℃1時間焼成した試料Cは、可視光応答性を有しなかったのに対して、アンモニアの存在下で400℃1時間焼成した試料Dは、可視光応答性を有していた。

参考例

実施例7、12-1及び13で得られた本発明の可視光応答型材料中の酸化チタンにおけるチタンに対する酸素のモル比をX線光電子分光法(ESCA)を用いて測定した。対照試料として和光純薬製試薬1級二酸化チタンを用いた。

X線光電子分光法(ESCA)の測定は、実施例12の特性評価に示したX線光電子分光法と同様に行った。

結果を表10に示す。

表10

試料名	O/Ti比(ESCA)*	O/Ti比**
実施例7	2.11	1.76
実施例12-1	2.27	1.90
実施例13	2.17	1.82
試薬二酸化チタン	2.39	2.00(理論値)

*ESCAの測定データにおけるO(酸素)及びTi(チタン)のピーク面積に基づいて算出された実測値

**O/Ti比(ESCA)の実測値を、試薬二酸化チタンのO/Ti原子比を理論値2.00として換算した各試料のO/Ti原子比

産業上の利用可能性

本発明の可視光応答型材料は、光触媒、光センサー、光電池用材料、光防汚材料、光親水性材料、光防菌材料等として有用なものである。

本発明によれば、可視光線にも応答する新規な光応答性材料を提供することができ、この材料は、湿式法を用いてより安価に製造することが可能である。本発明では、いわゆる硫酸法等の湿式法に使用される既存設備を用いて、簡易かつ安価に光触媒としての可視光応答性を有する酸化チタンを製造することができる。

請求の範囲

1. 少なくともアナターゼ型酸化チタンを含む酸化チタンであり、かつ真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定したESRにおいて、 g 値が2.004～2.007である主シグナルと g 値が1.985～1.986及び2.024である2つの副シグナルが観測され、かつこれらの3つのシグナルは真空中、77 K、暗黒下において微小に観測されるか、又は実質的に観測されないことを特徴とする可視光応答型材料。
2. 前記3つのシグナルは真空中、常温において、暗黒下及び420 nm以上の波長を有する光照射下におけるESRにおいても測定される請求項1に記載の材料。
3. 前記3つのシグナルが正孔補足に起因するラジカルに帰属されるものである請求項1又は2に記載の材料。
4. 真空中、77 Kにおいて420 nm以上の波長を有する光の照射下で測定されたESRにおいて、 g 値が2.009～2.010である副シグナルをさらに有する請求項1に記載の材料。
5. 前記酸化チタンはチタンと酸素とが不定比である請求項1～4のいずれか1項に記載の材料。
6. 粉末または膜である請求項1～5のいずれか1項に記載の材料。
7. 600 nmの波長の光に対する反射率を1としたときに、450 nmの波長の光に対する反射率が0.85以下である請求項1～6のいずれか1項に

記載の材料。

8. 600 nmの波長の光に対する反射率を1としたときに、450 nmの波長の光に対する反射率が0.80以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の材料。

9. 600 nmの波長の光に対する反射率を1としたときに、450 nmの波長の光に対する反射率が0.70以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の材料。

10. 波長520 nmの光によりNOの酸化活性を有する請求項1～9のいずれか1項に記載の材料。

11. 波長570 nmの光によりNOの酸化活性を有する請求項1～10のいずれか1項に記載の材料。

12. 非晶質若しくは不完全な結晶質の酸化チタン及び／又は水酸化チタン(以下、原料チタン化合物という)をアンモニア又はその誘導体の存在下で加熱する方法であって、生成する材料の波長450 nmにおける光の吸収が、原料チタン化合物の波長450 nmにおける光の吸収より大きい時点で前記加熱を終了させることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の可視光応答型材料の製造方法。

13. 前記加熱を250～500℃の範囲の温度で、かつ常圧下で行う請求項12に記載の製造方法。

14. 原料チタン化合物をアンモニアガス雰囲気下またはアンモニウム塩の共存下で加熱する請求項12または13に記載の製造方法。

15. 前記加熱を、生成する材料の450 nmの波長の光に対する反射率が0.85以下（但し、600 nmの波長の光に対する反射率を1とする）となるように行う請求項12～14のいずれか1項に記載の製造方法。
16. 前記加熱を、生成する材料の450 nmの波長の光に対する反射率が0.80以下（但し、600 nmの波長の光に対する反射率を1とする）となるように行う請求項12～14のいずれか1項に記載の製造方法。
17. 前記加熱を、生成する材料の450 nmの波長の光に対する反射率が0.70以下（但し、600 nmの波長の光に対する反射率を1とする）となるように行う請求項12～14のいずれか1項に記載の製造方法。
18. 原料チタン化合物が塩化チタンまたは硫酸チタンを水酸化アンモニウムで加水分解して得られたものである請求項12～17のいずれか一項に記載の製造方法。
19. 加水分解を塩化チタン水溶液または硫酸チタン水溶液に水酸化アンモニウム水溶液を連続的または断続的に添加して行うか、水酸化アンモニウム水溶液に塩化チタン水溶液または硫酸チタン水溶液を連続的または断続的に添加して行う請求項18に記載の製造方法。
20. 加水分解を0～100℃の範囲の温度で行う請求項18または19に記載の製造方法。
21. 塩化チタンまたは硫酸チタンの水酸化アンモニウムによる加水分解物を、水または水酸化アンモニウム水溶液で洗浄した後に前記加熱を行う請求項18～20のいずれか1項に記載の製造方法。

22. 加水分解物の水または水酸化アンモニウム水溶液による洗浄を、濾過物として得られた加水分解物に水または水酸化アンモニウム水溶液をさらに通過させることで行うか、または加水分解物の濾過物を水または水酸化アンモニウム水溶液に懸濁させ、得られた懸濁物を濾過することにより行う、請求項21に記載の製造方法。
23. 塩化チタンが三塩化チタンまたは四塩化チタンである請求項18～22のいずれか一項に記載の製造方法。
24. 原料チタン化合物がチタンアルコキシドを水で加水分解して得られたものである請求項12～17のいずれか一項に記載の製造方法。
25. 加熱して得られた材料を水又は水溶液で洗浄する請求項12～24のいずれか一項に記載の製造方法。
26. 加熱して得られた材料の水又は水溶液での洗浄を、洗浄後に材料から分離した水又は水溶液のpHが3.5～7の範囲となるように行うか、または洗浄された材料中に含まれる塩素イオンまたは硫酸イオン量が減少するように行う請求項25に記載の製造方法。
27. 請求項1～11のいずれか一項に記載の材料を用いる殺菌、防藻、防黴、及び／又は防汚方法。
28. 請求項1～11のいずれか一項に記載の材料を用いる水の浄化方法。
29. 請求項1～11のいずれか一項に記載の材料を用いる大気中に含まれる窒素酸化物の低減方法。

図 1

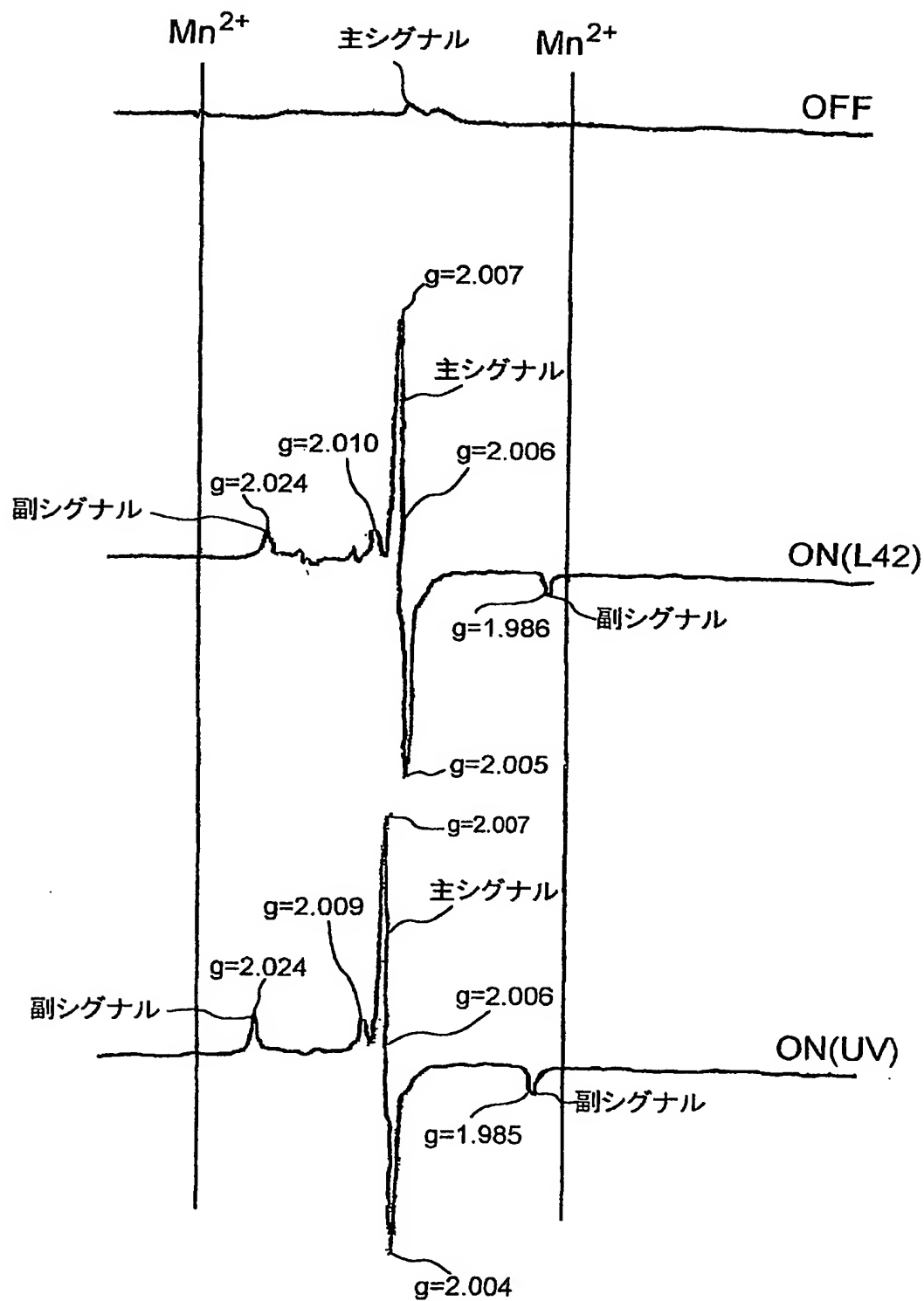
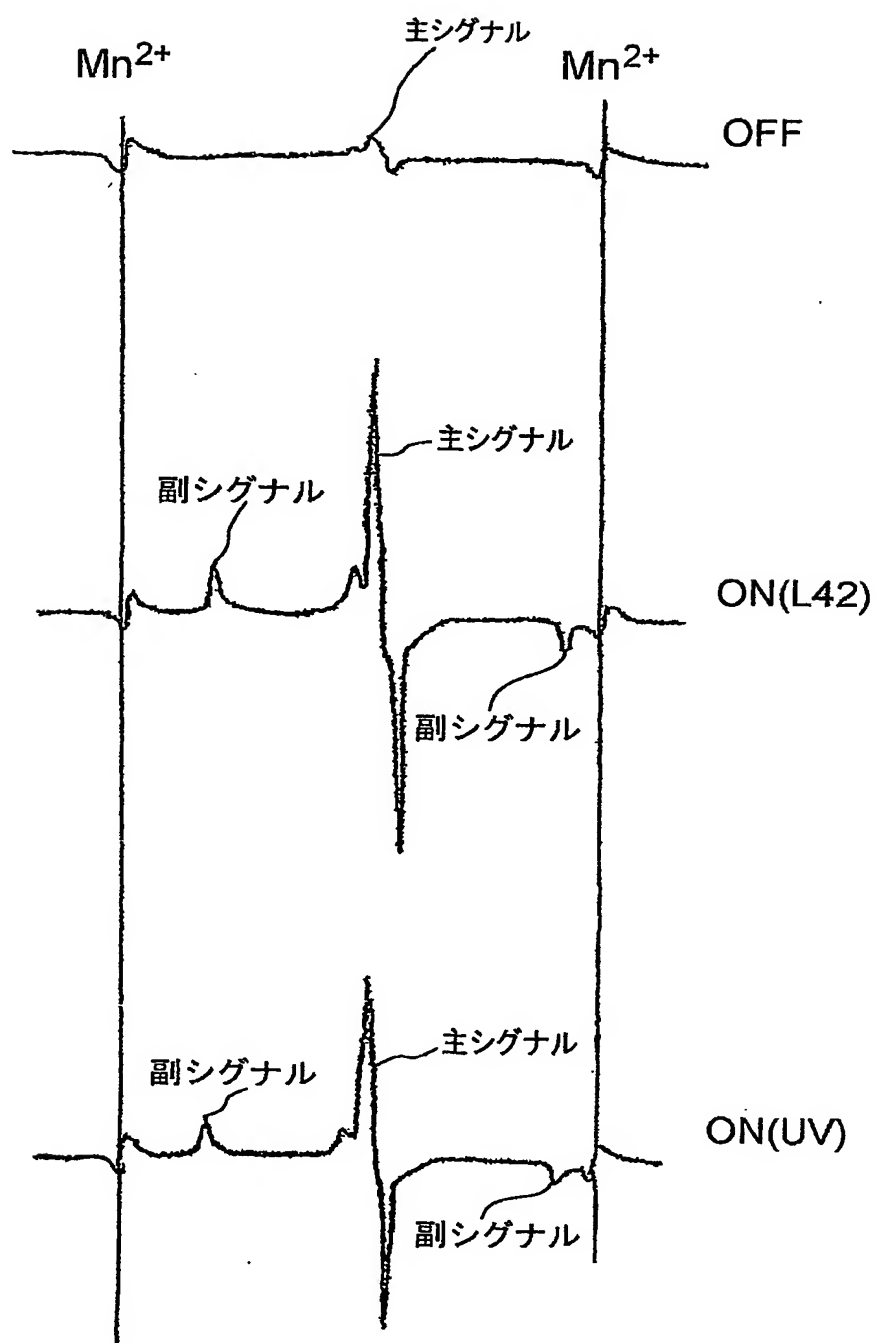


図 2



3

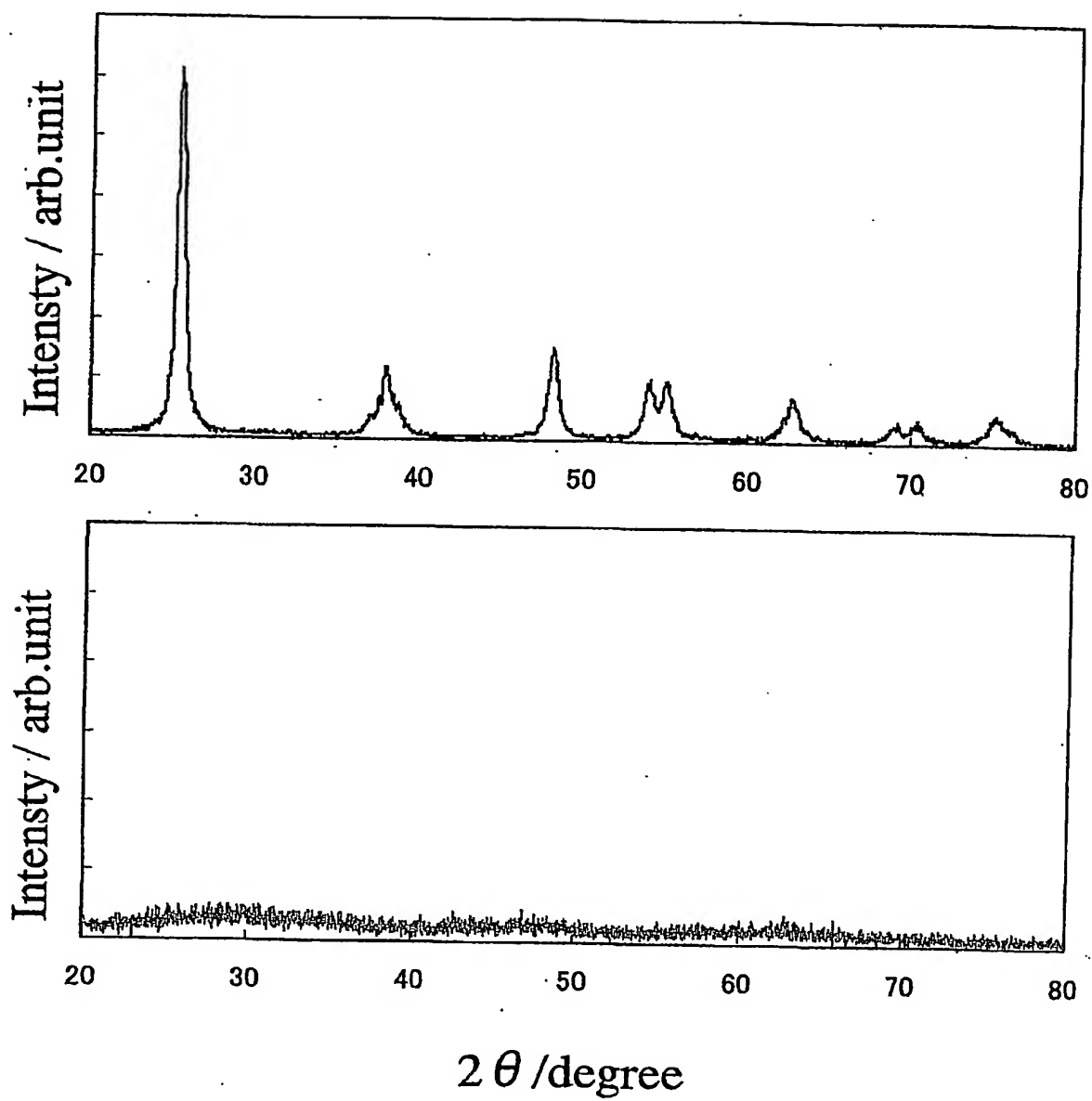


図 4

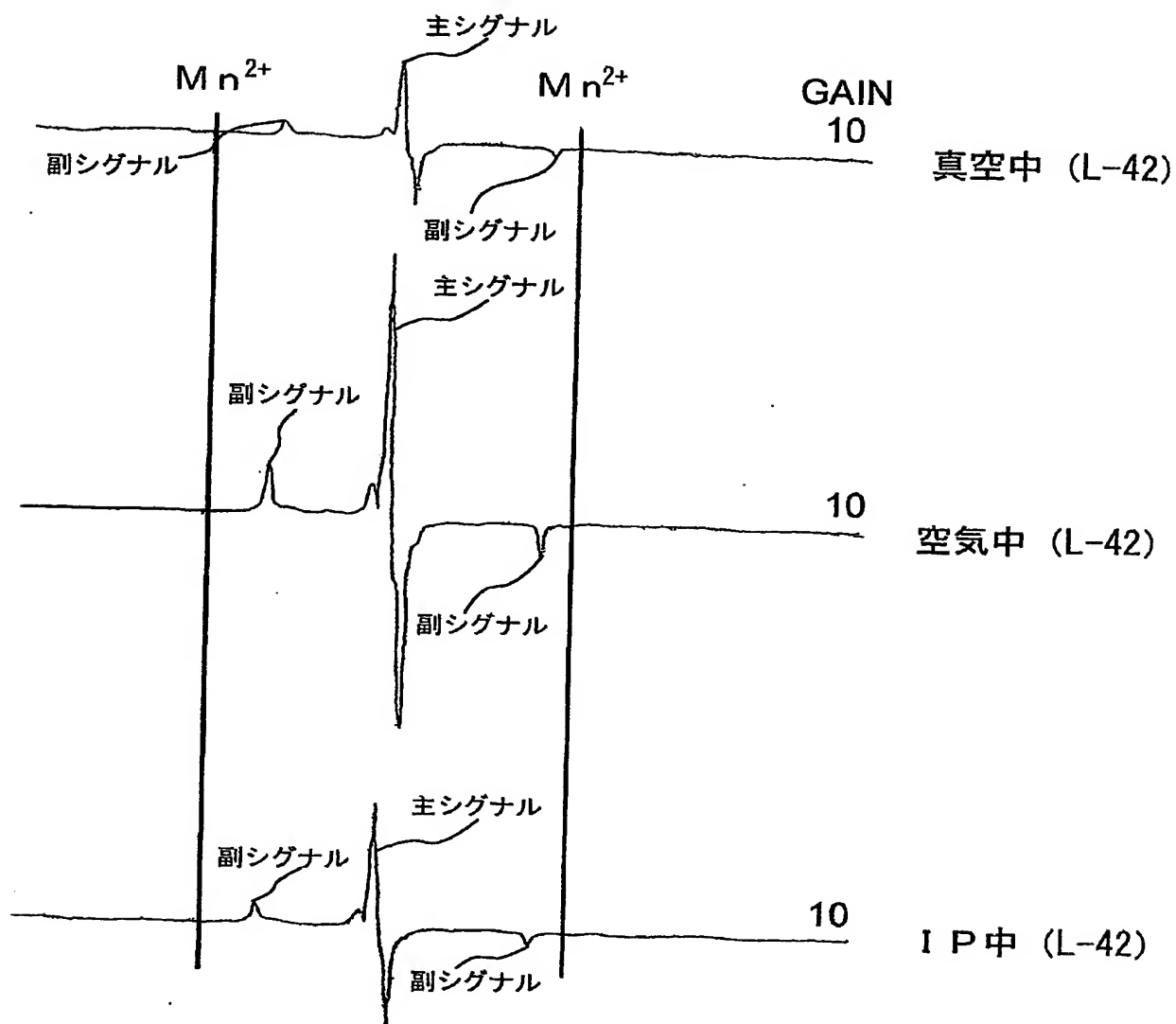


図 5

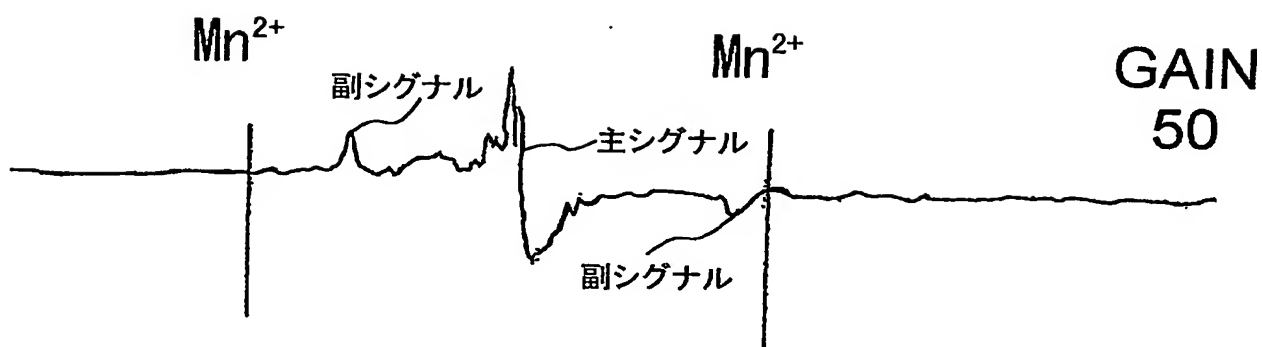


図 6

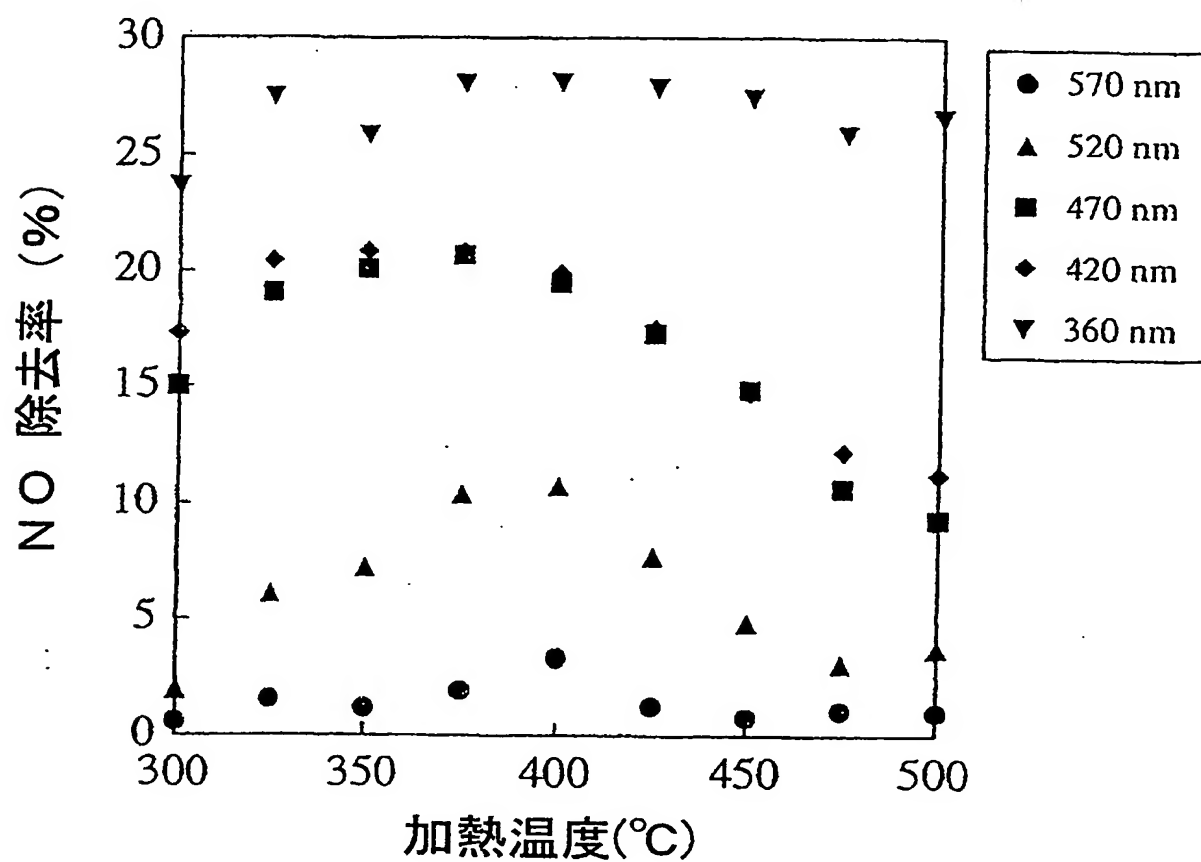


図 7

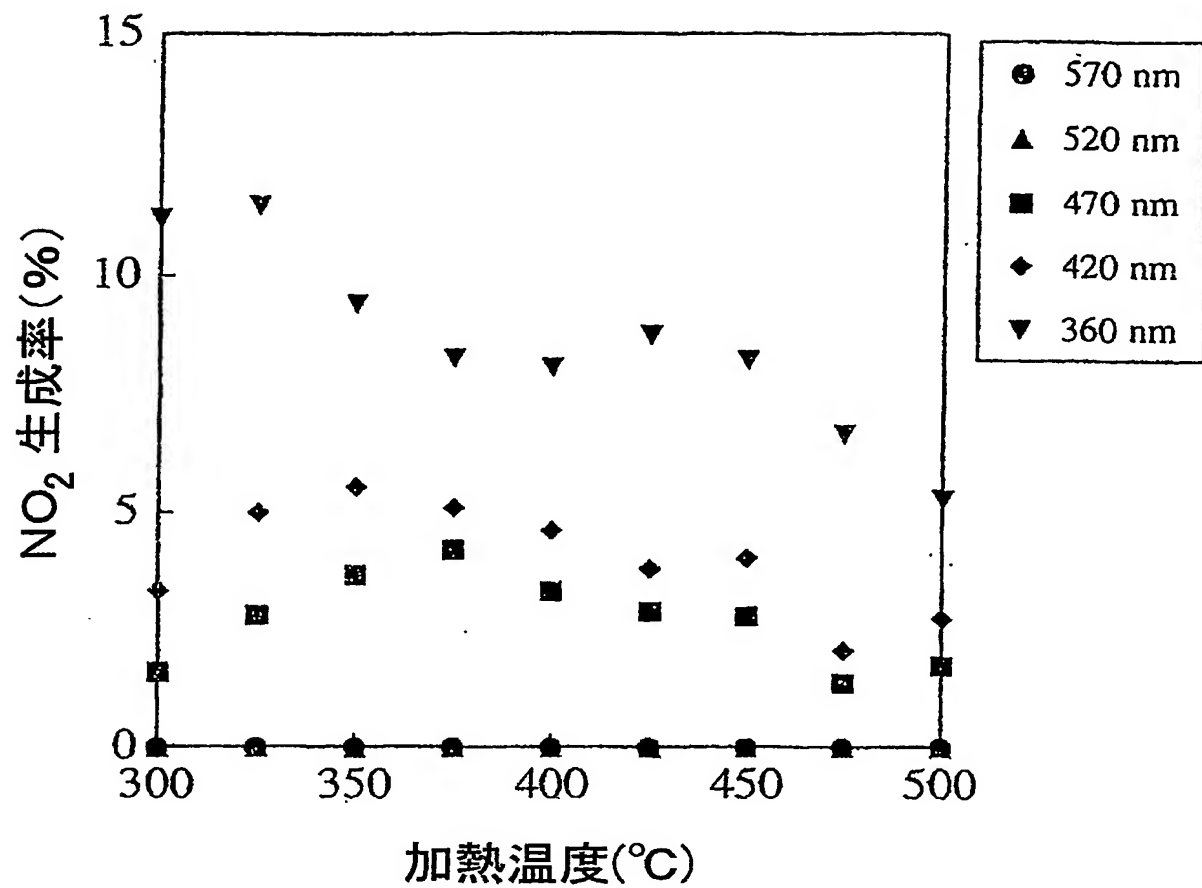


図 8

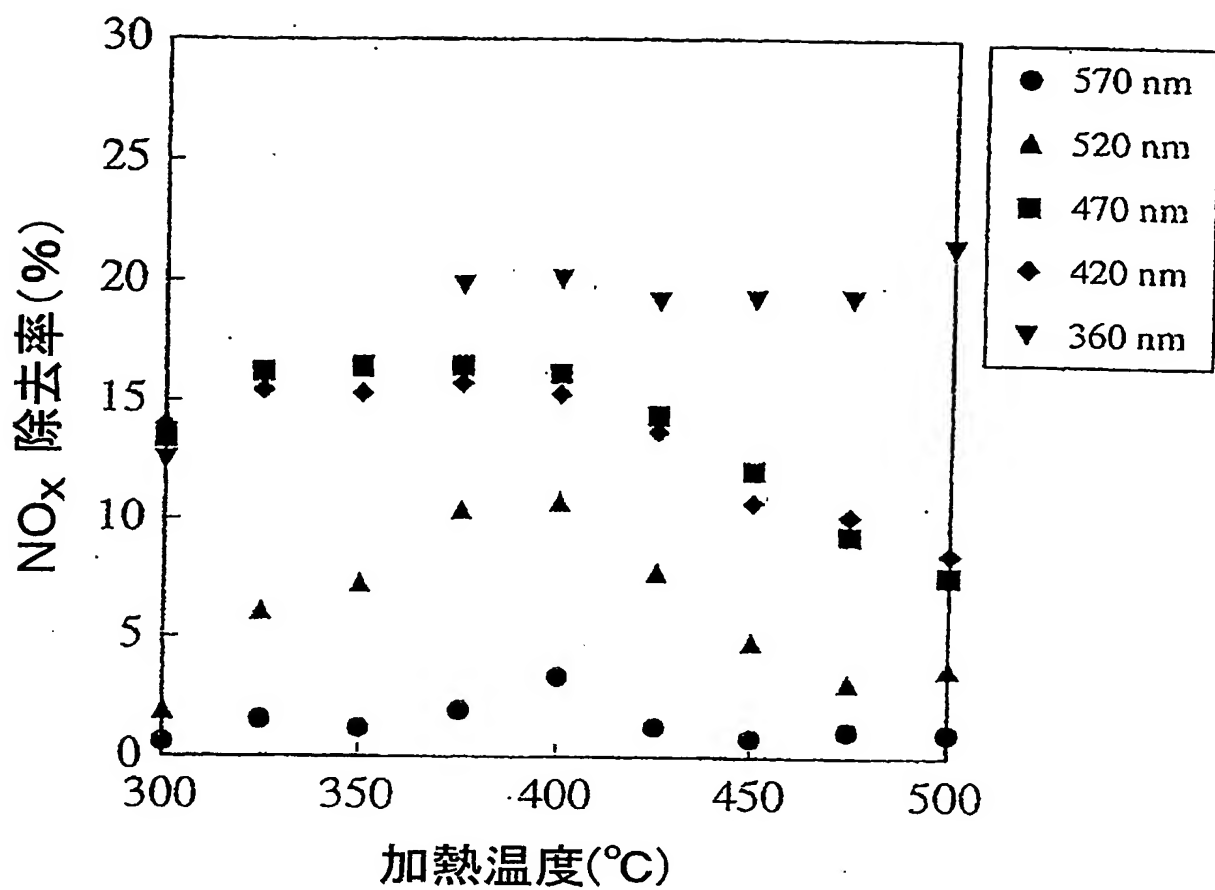


図 9

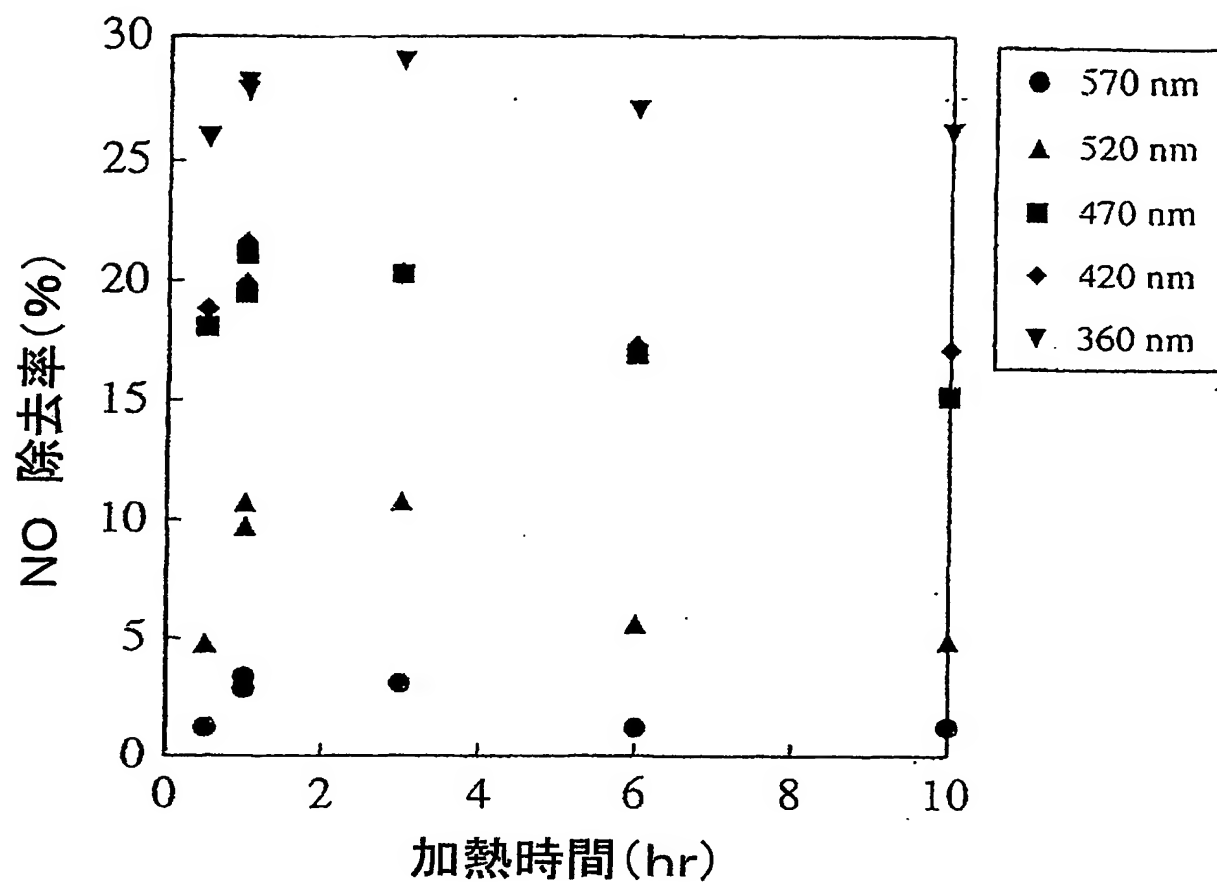


図 10

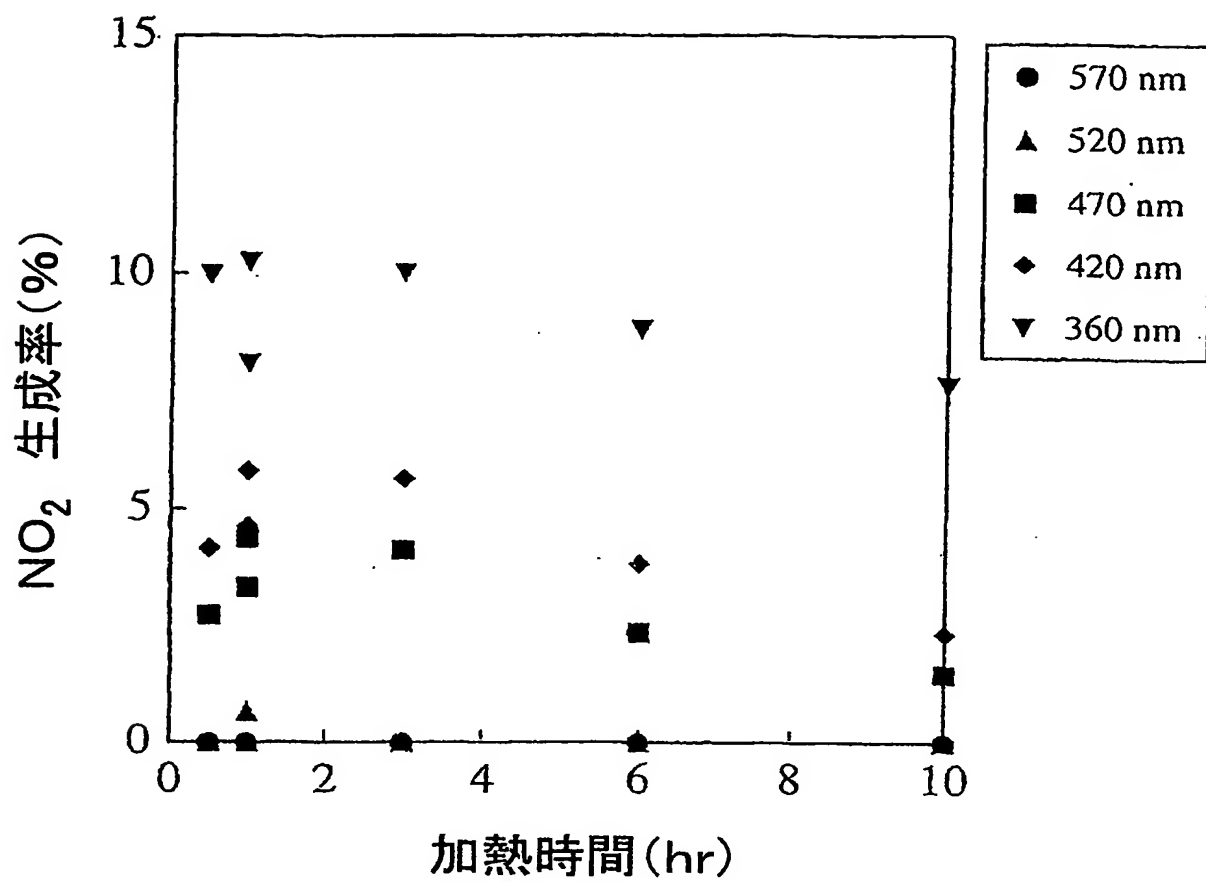


図 11

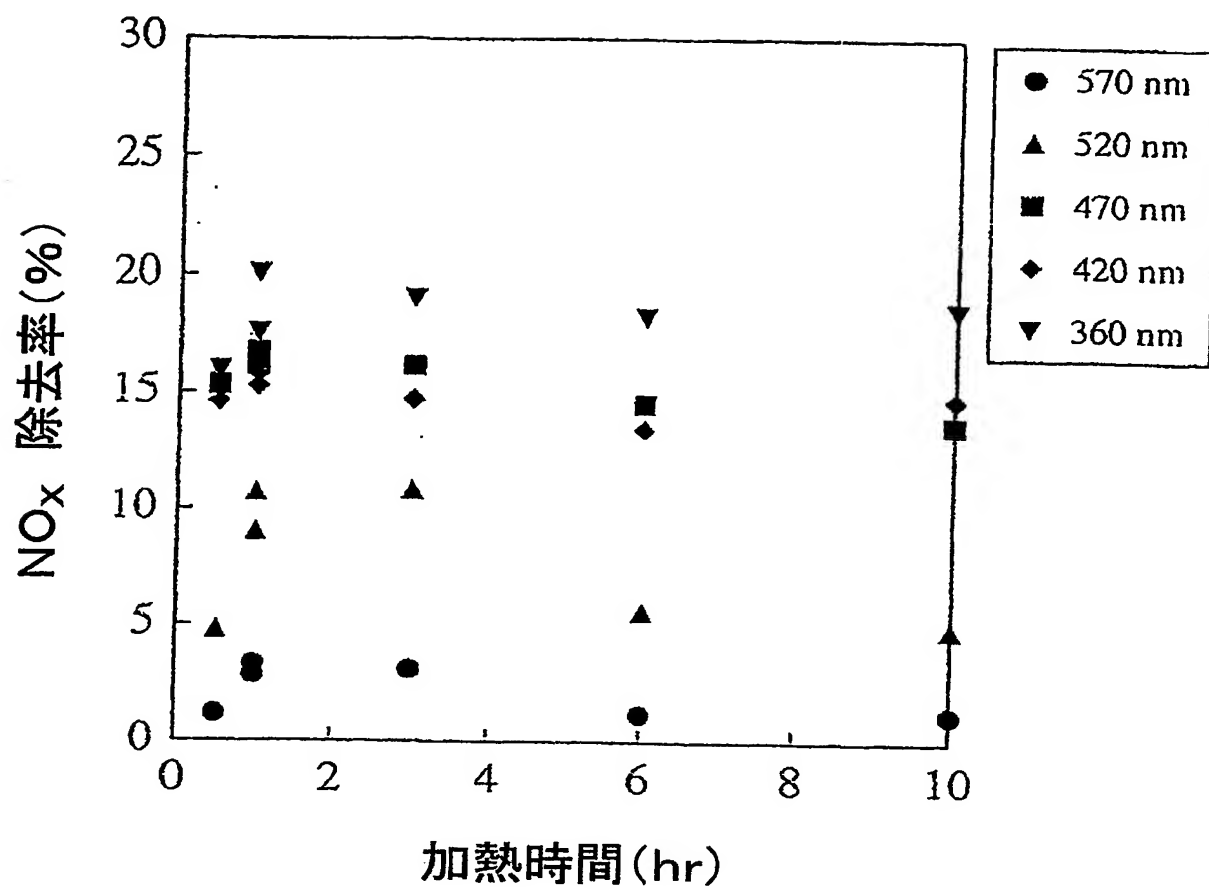


図 12

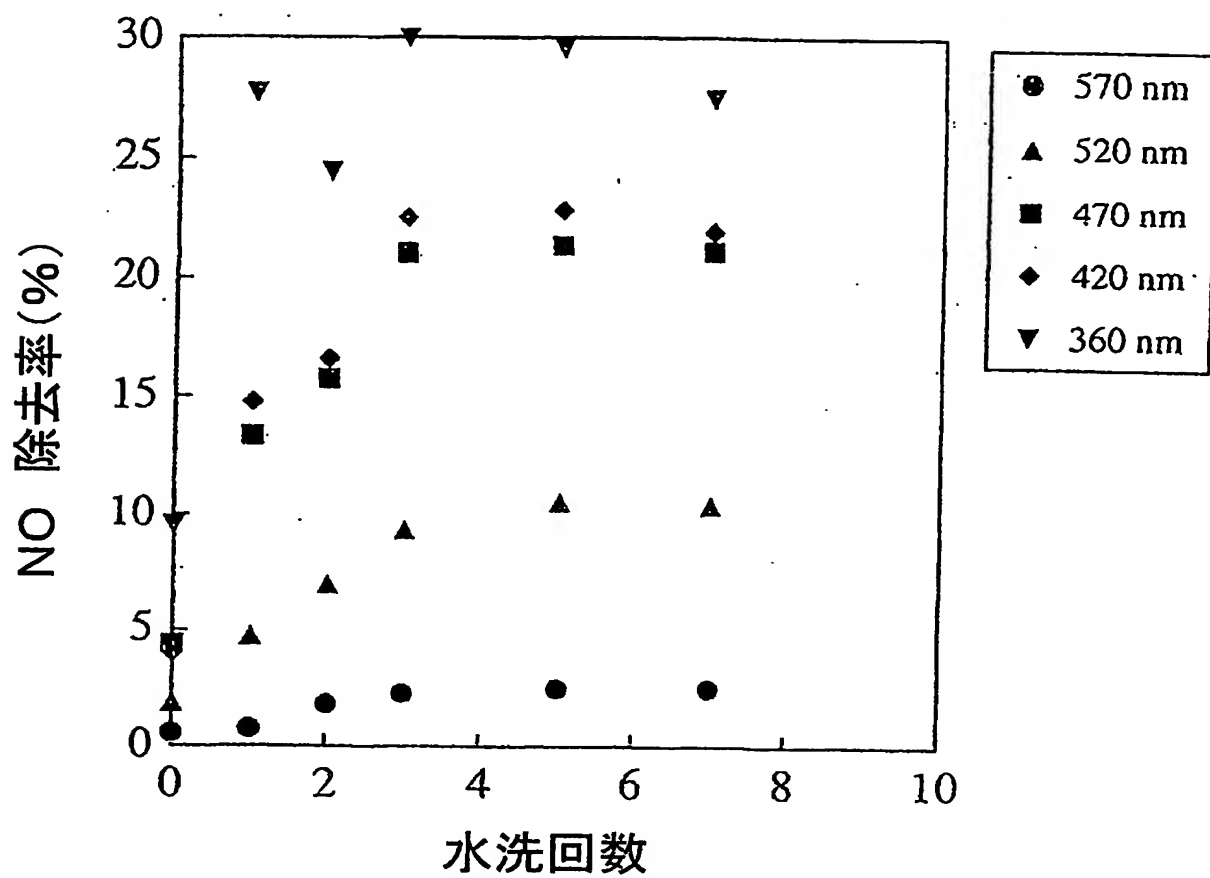


図 13

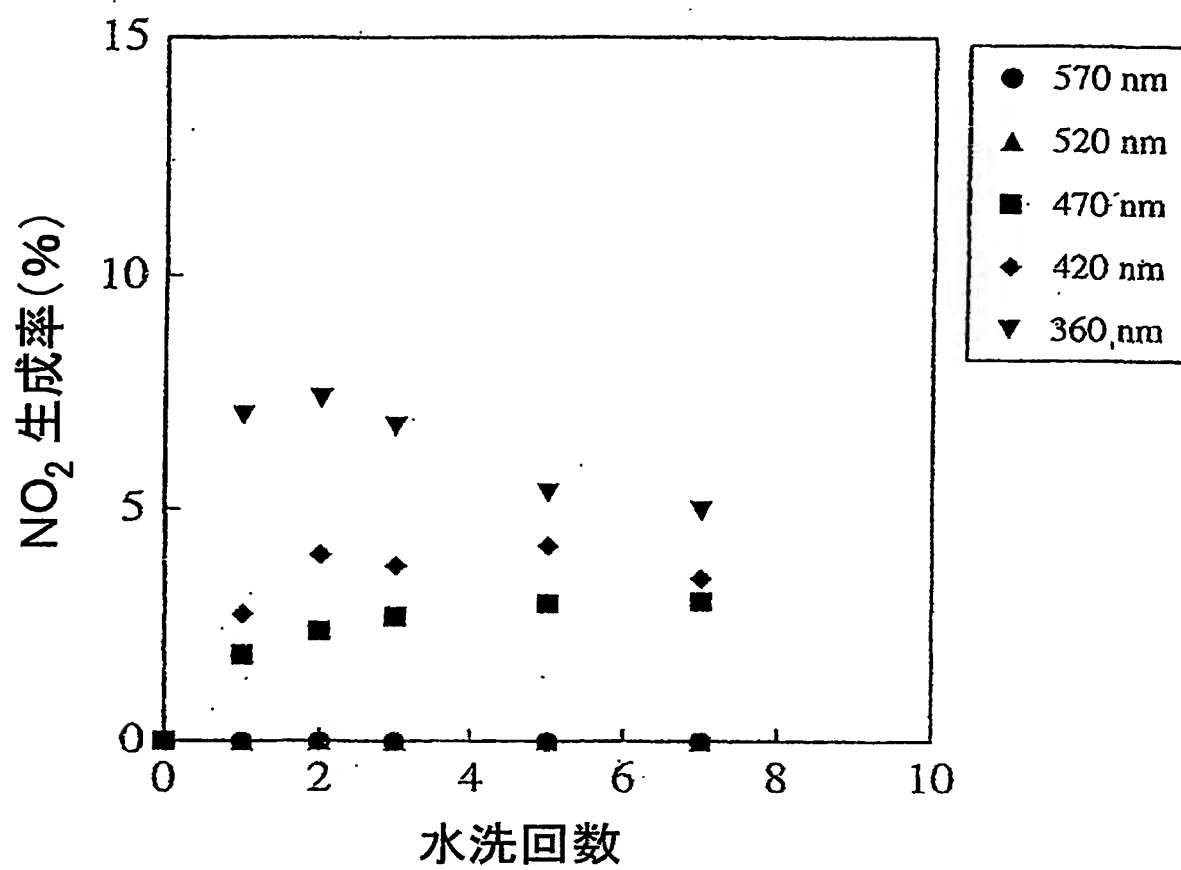


図 14

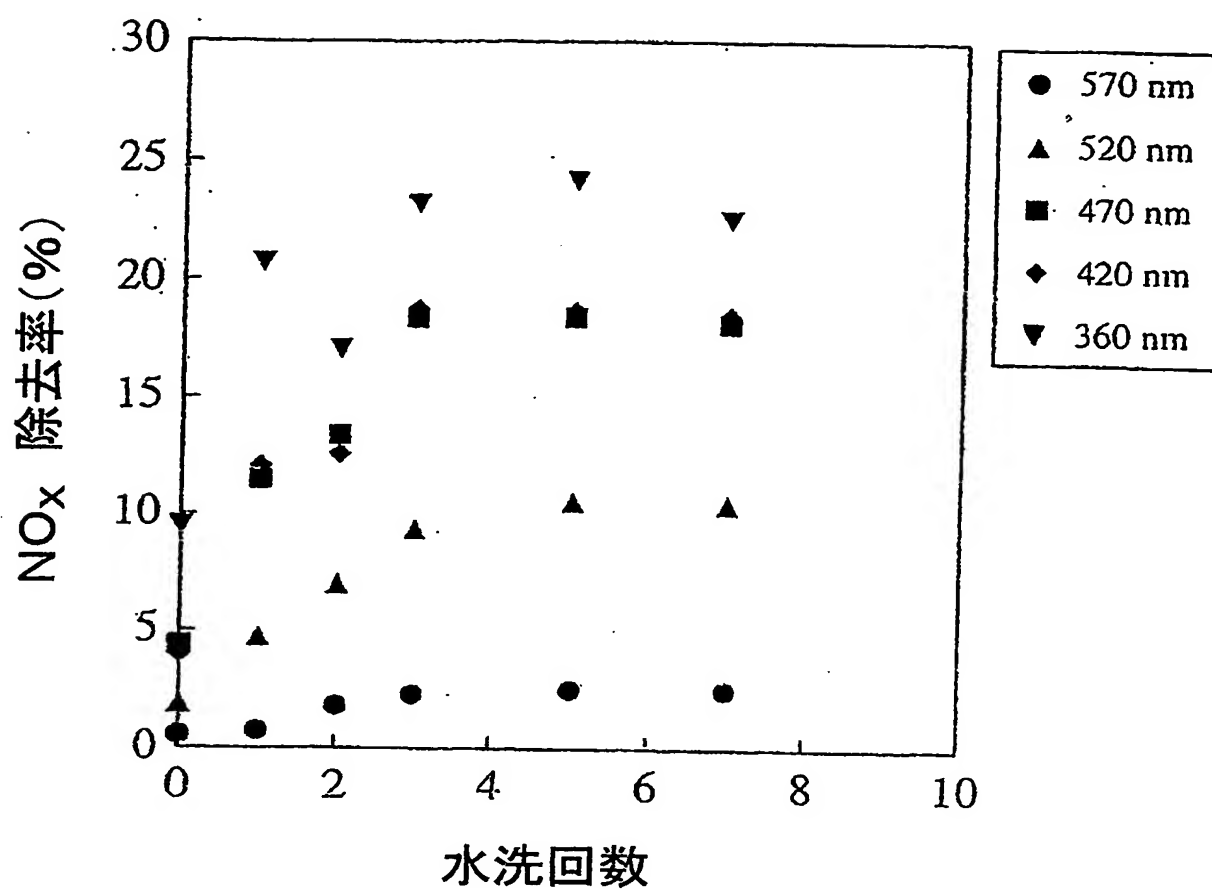


図 15

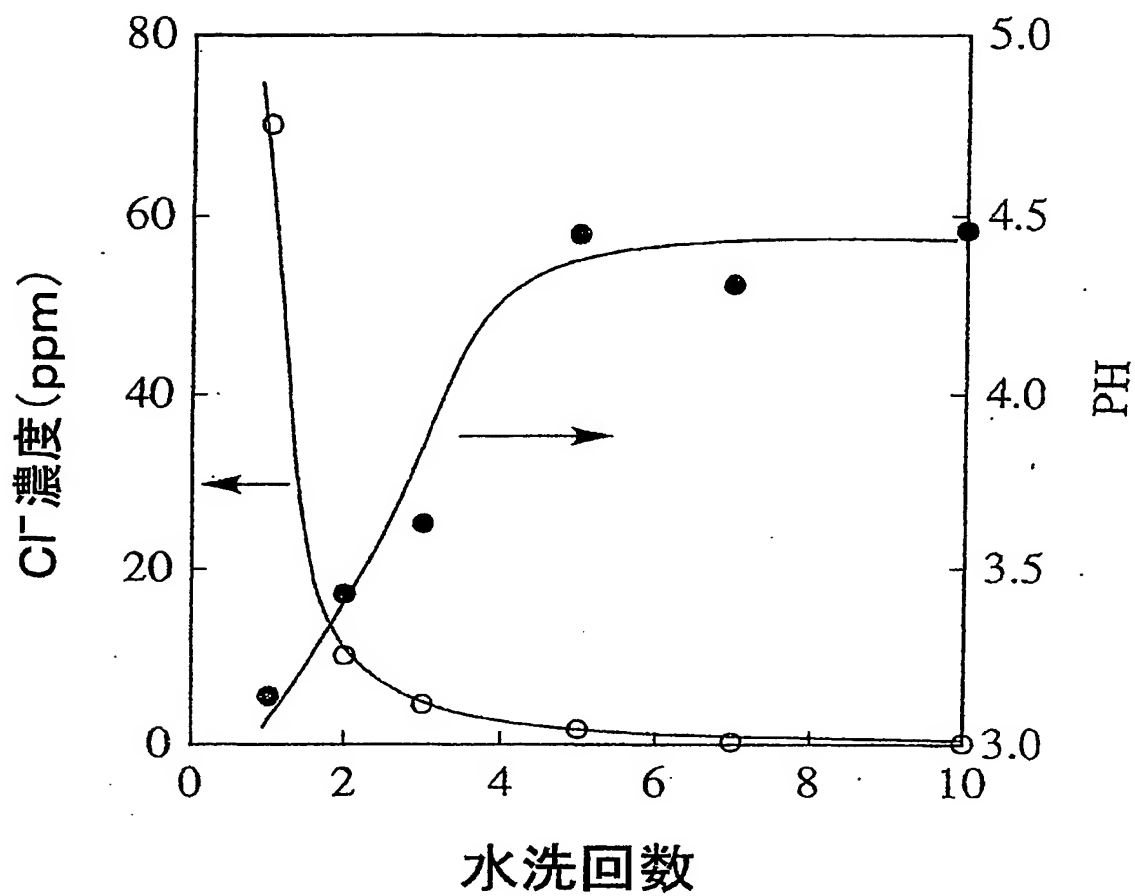


図 16

洗浄による活性変化

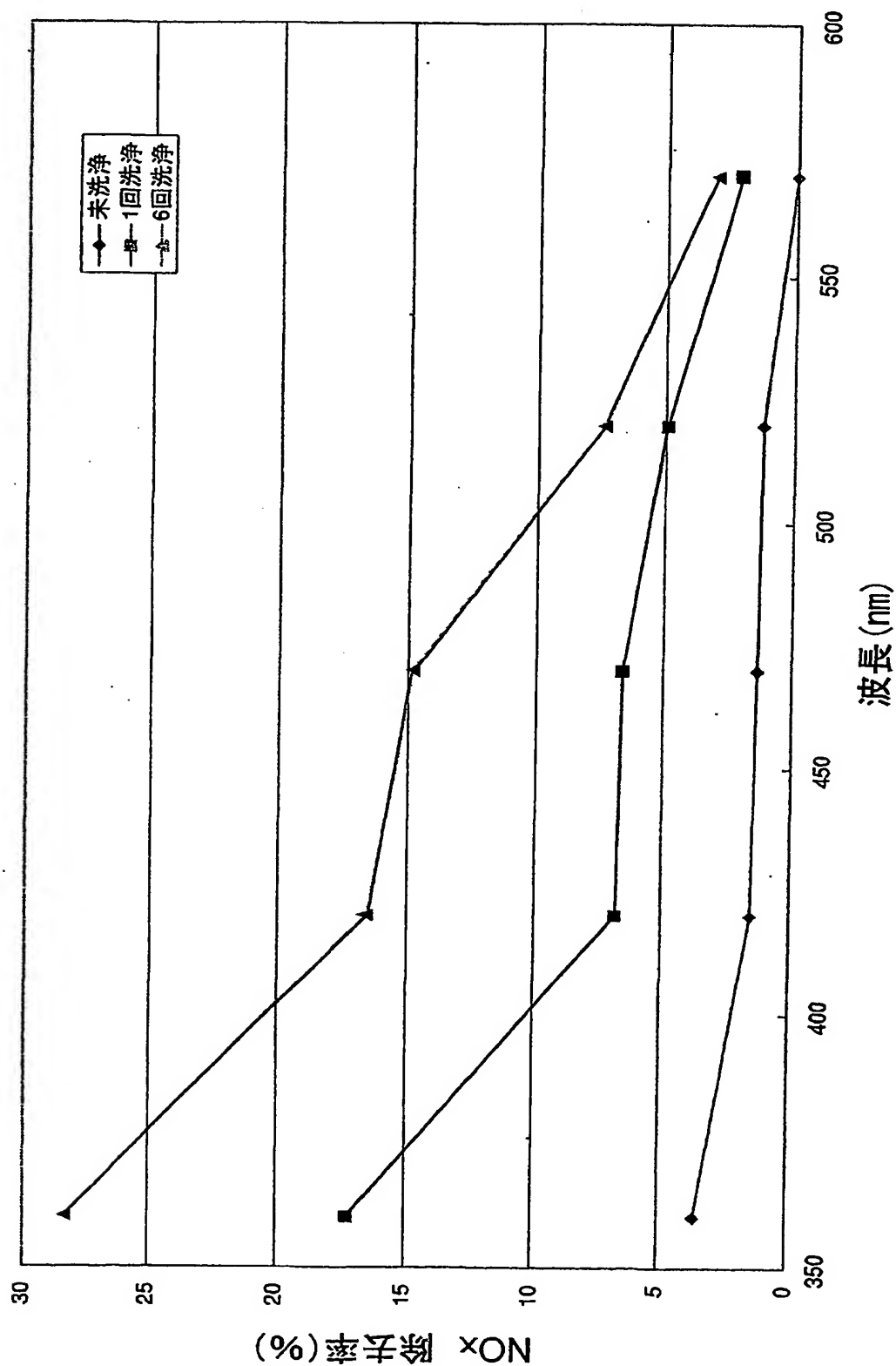


図 17

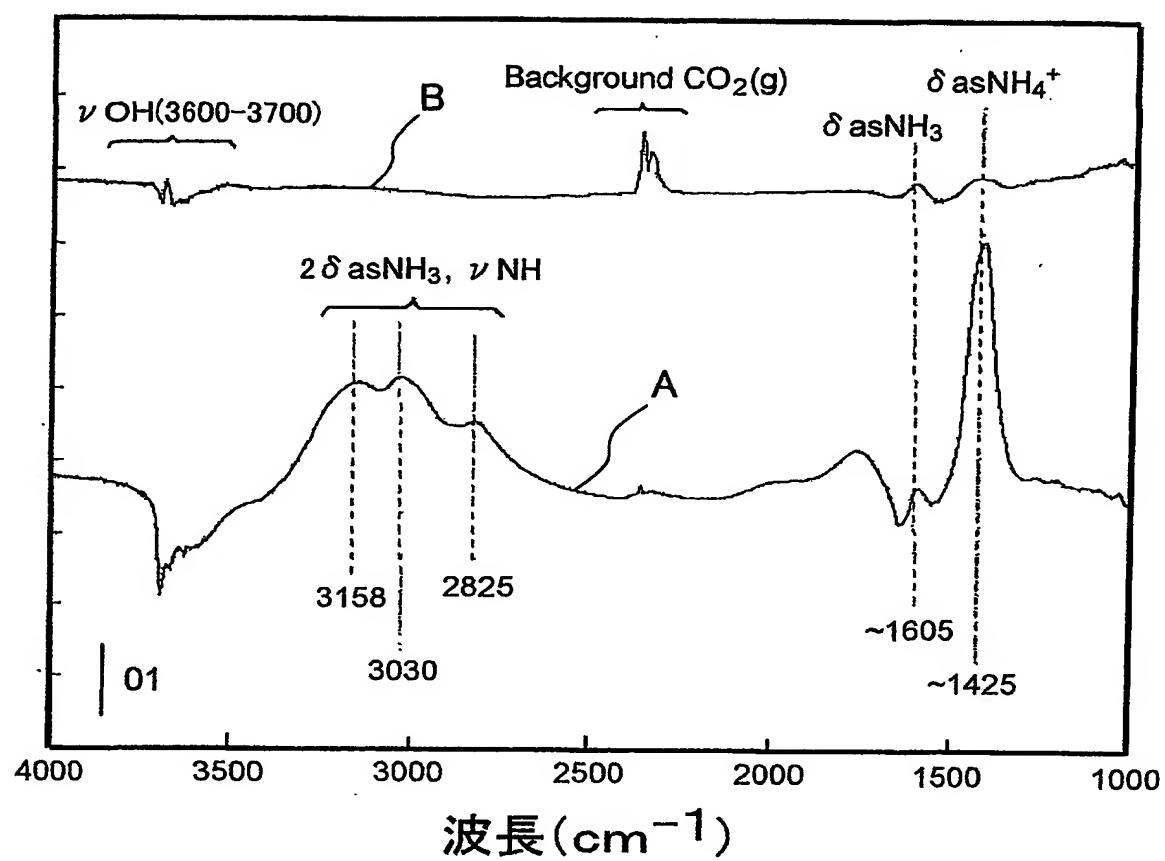


図 18

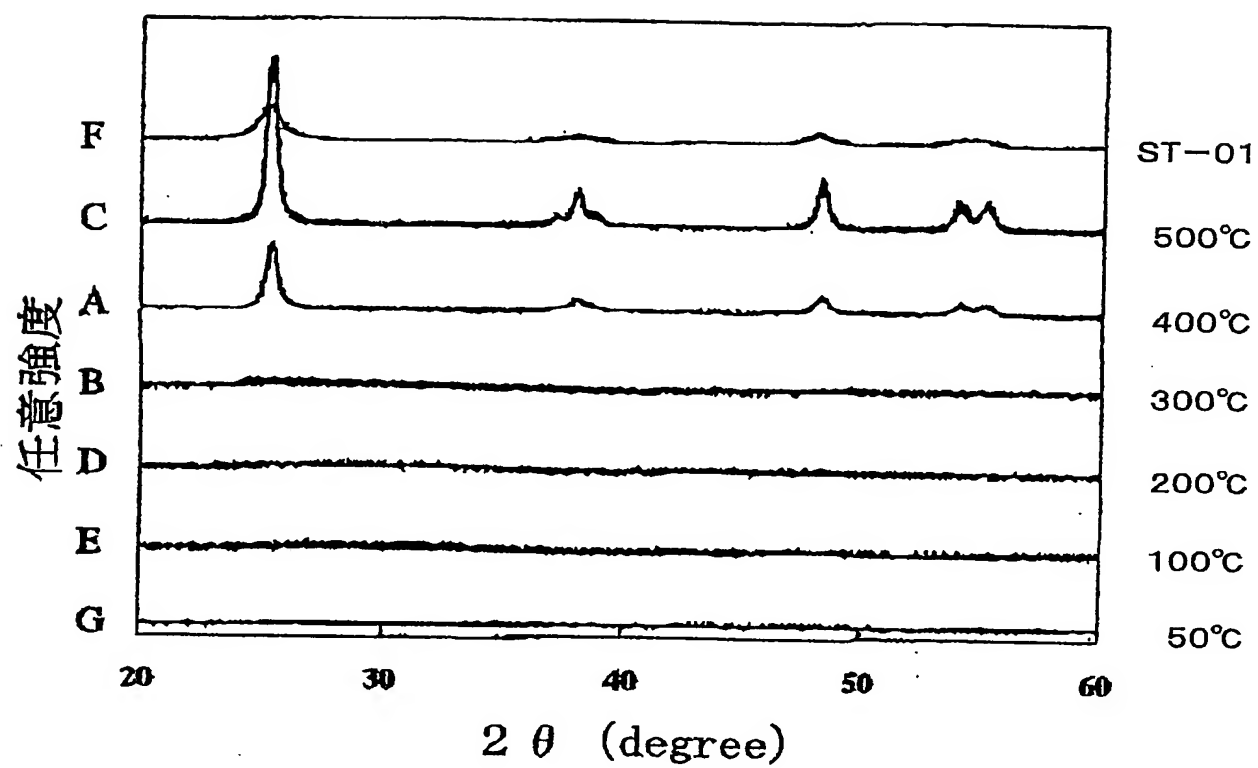


図 19

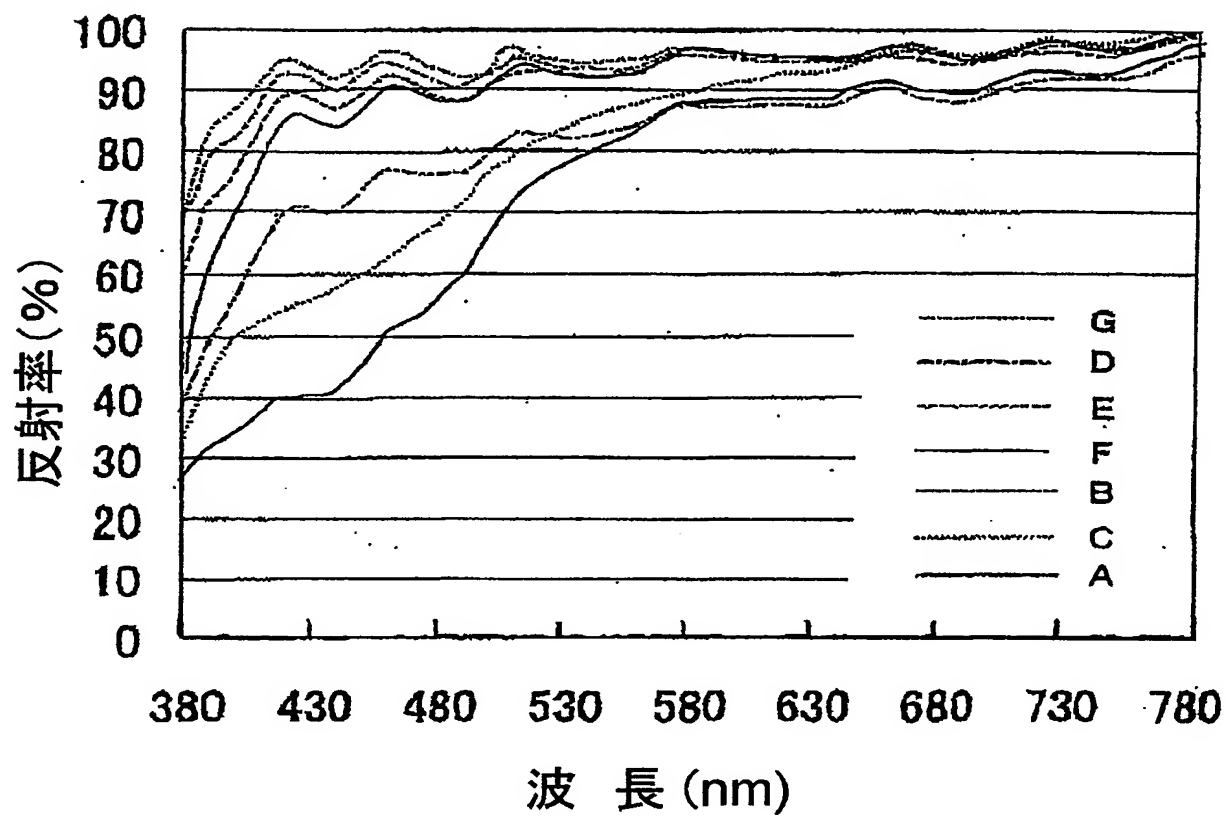


図 20

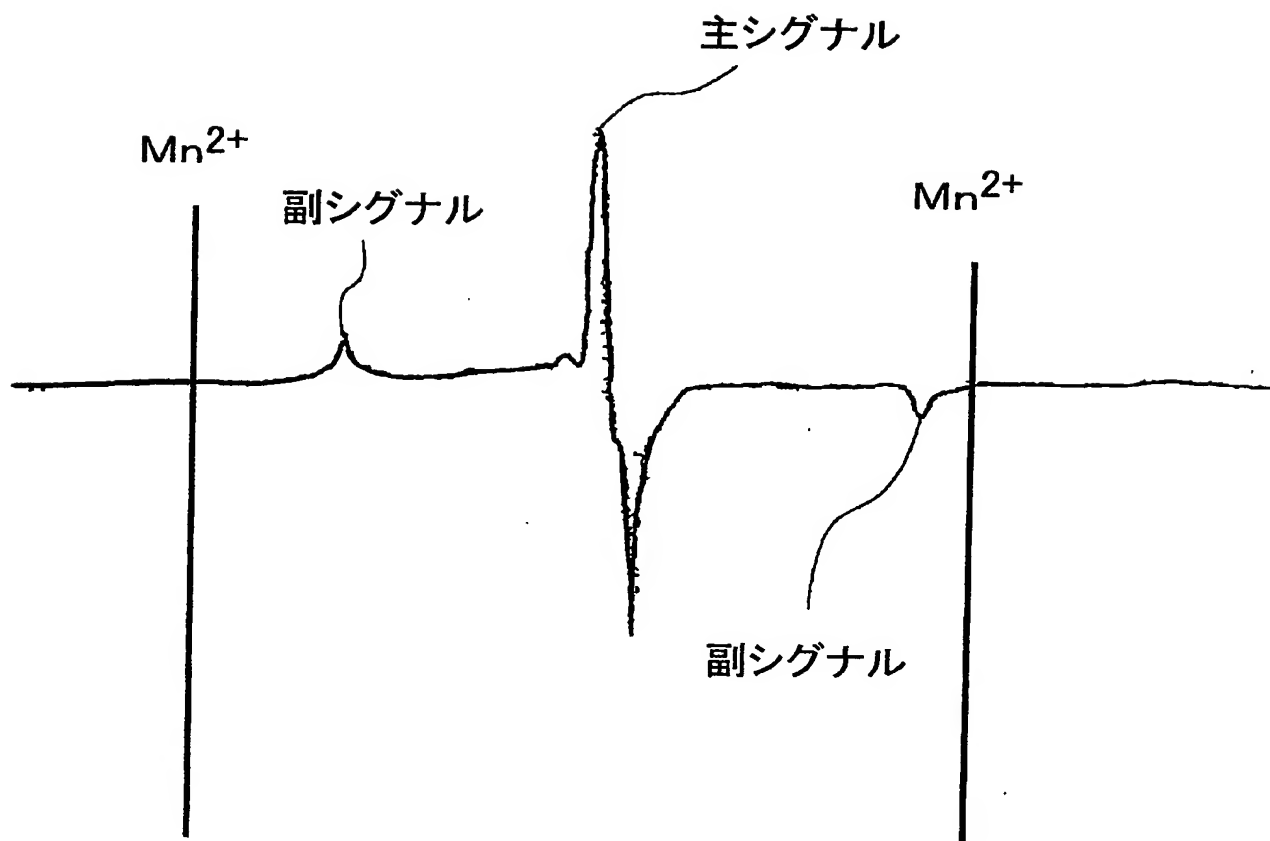


図 21

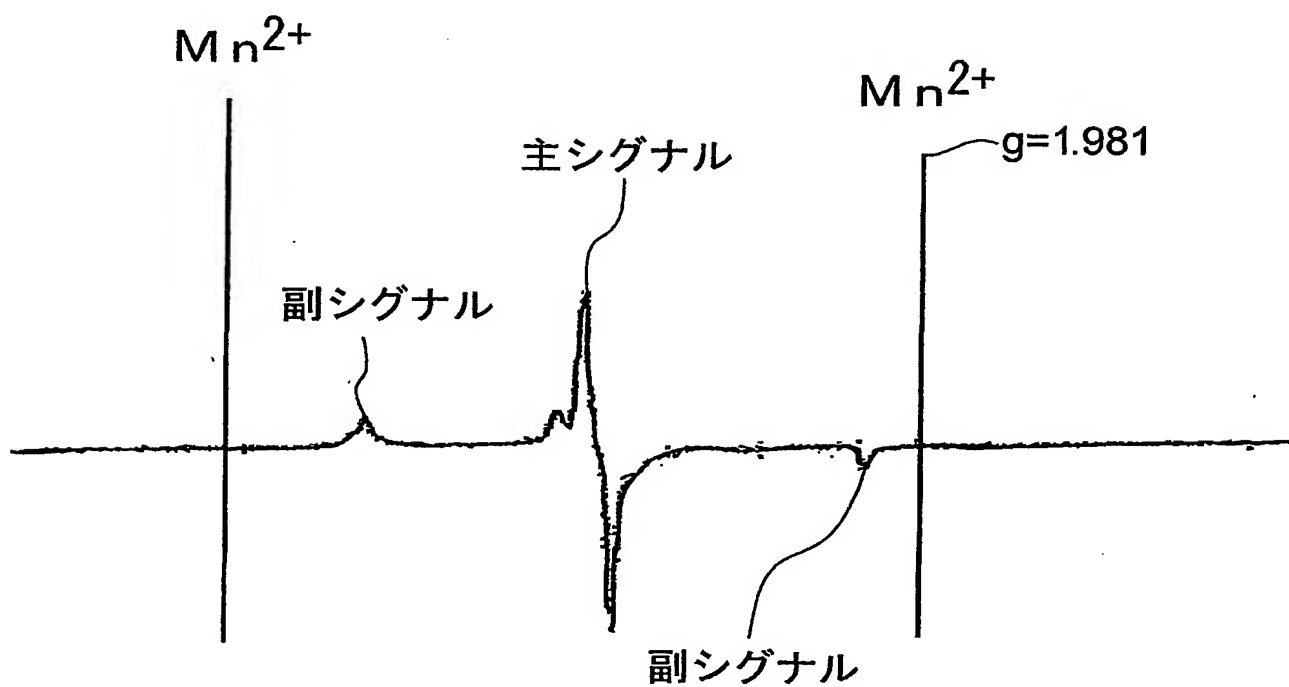


図 22

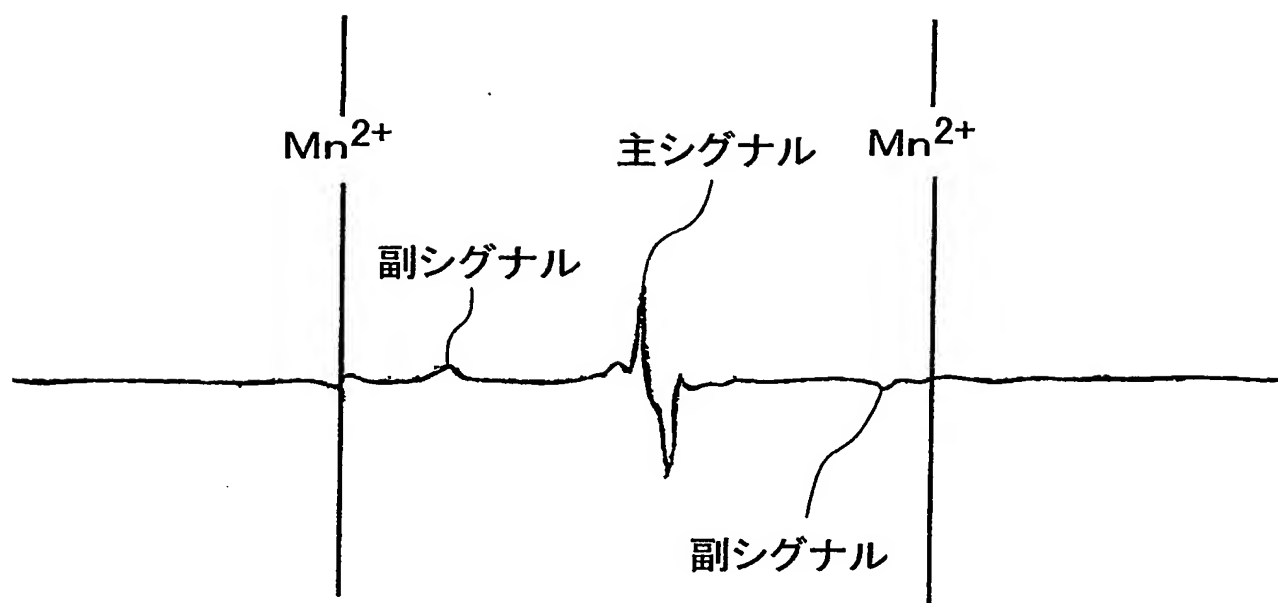
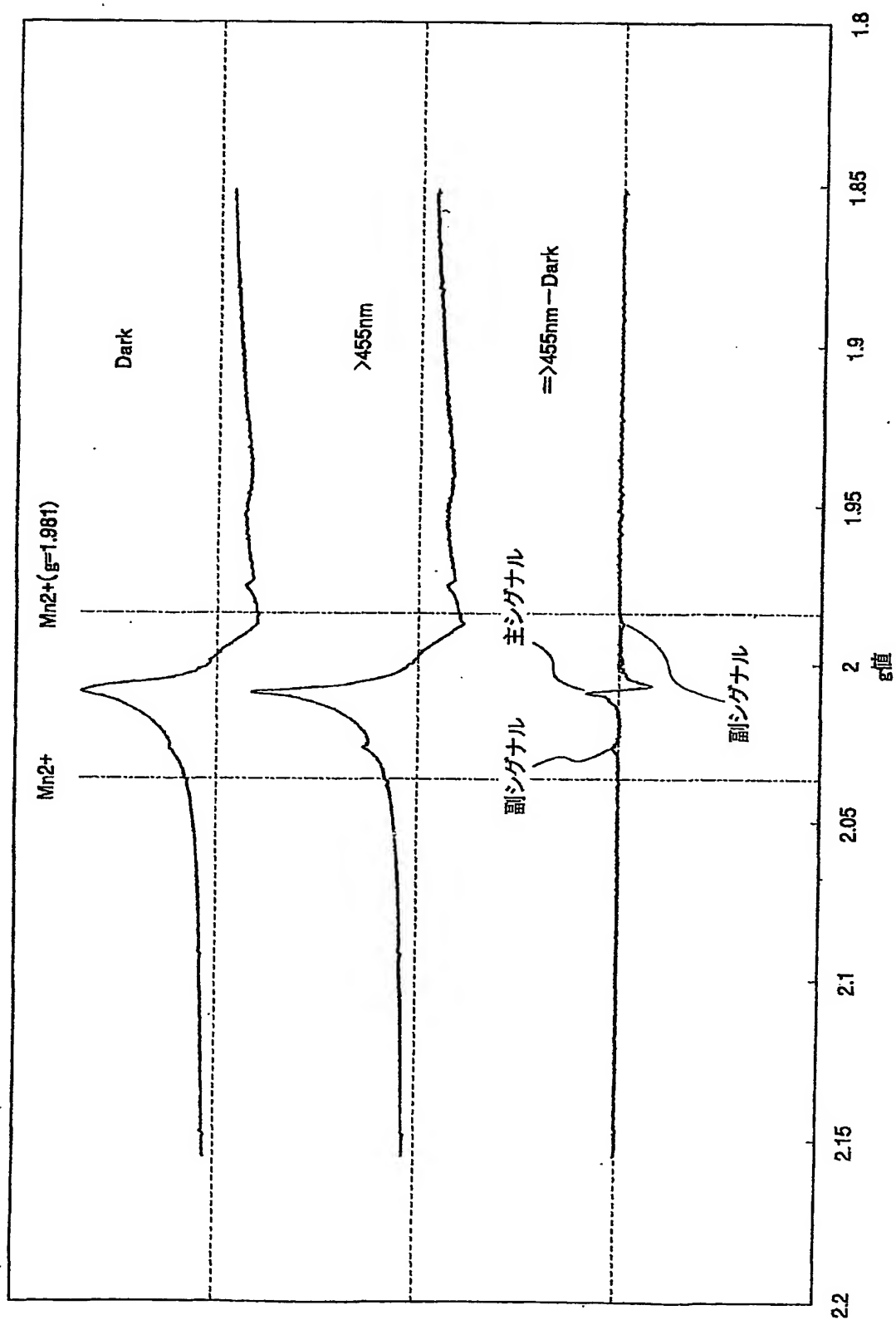


図 23



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G 23/04, B01D53/86, C02F1/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G 23/04, B01D53/86, C02F1/72, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2001-072419, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0018]; working example & EP, 1065169, A & AU, 200039391, A & CA, 2311980, A	1-29
EX	JP, 2001-098219, A (Agency of Industrial Science and Technology), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0015] to [0017]; working example (Family: none)	1-11, 27-29
X	US, 5011674, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 30 April, 1991 (30.04.91), Claims; working examples 11 to 28; Table 2 & JP, 01-301518, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 05 December, 1989 (05.12.89), Claims; working examples 11 to 28; Table 2 & US, 5169619, A	1-26
A	JP, 11-333304, A (Kankyo Device Kenkyusho K.K.),	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 April, 2001 (23.04.01)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2001 (01.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00584

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>07 December, 1999 (07.12.99), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012]; working example (Family: none)</p> <p>JP, 9-175821, A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; working example (Family: none)</p>	1-26

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/00584

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C01G 23/04, B01D53/86, C02F1/72

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C01G 23/04, B01D53/86, C02F1/72, B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP, 2001-072419, A (住友化学工業株式会社) 21. 3月. 2001 (21. 03. 01) 特許請求の範囲, 【0001】, 【0018】, 実施例&EP, 1065169, A&AU, 200039391, A&CA, 2311980, A	1-29
E X	JP, 2001-098219, A (工業技術院長) 10. 4月. 2001 (10. 04. 01) 特許請求の範囲, 【0015】 - 【0017】, 実施例 (ファミリーなし)	1-11, 27-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 04. 01

国際調査報告の発送日

01.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5011674, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) 30. 4月. 1991 (3 0. 04. 91) 特許請求の範囲、実施例11-28, Table2 & JP, 01-301518, A (堺化学工業株式会社) 5. 12月. 1989 (05. 12. 89) 特許 請求の範囲、実施例11-28, 第2表&US, 5169619, A	1-26
A	JP, 11-333304, A (有限会社環境デバイス研究所) 7. 12月. 1999 (07. 12. 99) 特許請求の範囲、【0011】 - 【0012】、実施例(ファミリーなし)	1-29
A	JP, 9-175821, A (石原産業株式会社) 8. 7月. 1997 (08. 07. 97) 特許請求 の範囲、実施例(ファミリーなし)	1-26